

POLYORGANOFULLERENE

Publication number: JP2000044215
Publication date: 2000-02-15
Inventor: LONG Y CHIANG
Applicant: LONG Y CHIANG
Classification:
- international: **C01B31/02; C01B31/00; (IPC1-7): C01B31/02**
- european:
Application number: JP19980214304 19980729
Priority number(s): JP19980214304 19980729

Report a data error here

Abstract of JP2000044215

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyorganofullerene deriv. useful as an intermediate under mild conditions at a high rate by allowing a fullerene core to react with an amino compd., an alkoxide, an org. thiolate, an org. phenol compd. or the like in a solvent. **SOLUTION:** The polyorganofullerene deriv. has a compsn. represented by the formula $F(-E)_n$, wherein F is a fullerene core such as C60, C70, C76, C78, C82, C84 or C92, E is one of E1-E5, E1 is Y1,Y2-amino (Y is alkyl), Y1,Y2-ethylenediamino, (dihydroxymethyl)alkylamino, X1,X2-(aryl)amino, X1,X3-(aryl) amino, or X1,X3-aryloxy, E2 is Y1,Y2-alkoxy or the like, E3 is Y1,Y2,Y3-alkoxy or the like, (n) is 2-30 and X1 is -Y, -O-Y, -S-Y, -NH-Y, -CO-O-Y or the like. The compd. or its salt is used as an effective hydrolyzing agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44215

(P.2000-44215A)

(43) 公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

| | | | |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
| C01B 31/02 | 101 | C01B 31/02 | 101 F 4G046 |

審査請求 有 請求項の数30 O L (全27頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平10-214304 | (71) 出願人 | 598101631 ロング ワイ. チャン Long Y. Chiang 台湾 タイペイ ヒシン-シェン、エス. ロード レーン 97 セクション1 4 階15号室 |
| (22) 出願日 | 平成10年7月29日(1998.7.29) | (72) 発明者 | ロング ワイ. チャン 台湾、タイペイ ヒシン-シェン、エス. ロード レーン 97、セクション1 4 階15号室 |
| | | (74) 代理人 | 100064414 弁理士 磯野 道造 Fターム(参考) 4G046 CC10 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 ポリ有機フレレン

(57) 【要約】

【構成】 ポリ有機フレレン及びポリヒドロキシ有機フレレン誘導体は、それぞれの式、F-(E)_n及びF-(E)_n-OH、(式中、Fはフレレンコアであり、Eは求核性置換基であり、-OHはヒドロキシ基であり、nは2～30であり、そしてmは1～20である)を有する。また、中間体としてポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレンを使用する、このようなポリ有機フレレン及びポリヒドロキシ有機フレレン誘導体の製造方法も開示される。

【効果】 種々のポリ有機フレレン誘導体の製造用の中間体として使用することができる。これらの中間体を使用することによって、穏和な条件下で速い速度で反応を進行させることが可能になる。ポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレンから合成されたこれらのフレレン誘導体は、次いで、フレングラフト化ポリマーを製造するために使用することができる。ポリマーの出発物質として作用することに加えて、これらの誘導体は、有用なフリーラジカルスカベンジャーであることも示されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式：

F(-E)。

【式中、Fはフレレンコアであり、Eは各々に独立してE₁、E₂、E₃、E₄又はE₅であり、{ただし、E₁は各々独立して、Y₁、Y₂-アミノ、(Y₁、Y₂-アルキル)アミノ、Y₁、Y₂-エチレンジアミノ、(ジヒドロキシメチル)アルキルアミノ、(X₁、X₂-アリーール)アミノ又はX₁、X₂-アリーールオキシであり、E₂は各々独立して、Y₁、Y₂-アルコキシ、(Y₁、Y₂-アミノ)アルコキシ、(Y₁、Y₂、Y₃-アリーール)オキシ、(ジヒドロキシアルキル)アリーールオキシ、(Y₁、Y₂、Y₃-アルキル)アミノ、(Y₁、Y₂、Y₃-アリーール)アミノ又はジヒドロキシアルキルアミノであり、E₃は各々独立して、Y₁、Y₂、Y₃-アルコキシ、(トリヒドロキシアルキル)アルコキシ、(トリヒドロキシアルキル)アルキルアミノ、(ジカルボキシアルキル)アミノ、(Y₁、Y₂、Y₃-アルキル)チオ、(X₁、X₂-アリーール)チオ、(Y₁、Y₂-アルキル)チオ、(ジヒドロキシアルキル)チオ、Y₁、Y₂-ジオキソアルキルであり、E₄は各々独立して、((グリコシジル)オキソヘテロアリーール)アミノ、((グリコシジル)オキソアリーール)アミノ、(X₁、X₂、X₃-ヘテロアリーール)アミノ、(X₁-ジアリールケトン)アミノ、(X₁、X₂-ジオキソアリーール)アミノ、(X₁、X₂-ジオキソアリーール)アミノ、(Y₁-アルキル、Y₂-アルキルジオキソヘテロアリーール)アミノ、(Y₁-アルキル、Y₂-アルキルジオキソアリーール)アミノ、(ジ(Y₁、Y₂-メチル)ジオキソヘテロアリーール)アミノ、(ジ(Y₁、Y₂-メチル)ジオキソアリーール)アミノ、((グリコシジル)ヘテロアリーール)アミノ、((グリコシジル)アリーール)アミノ、((カルボキシルアセチルアルキル)オキソヘテロアリーール)アミノ、((カルボキシルアセチルアルキル)オキソアリーール)アミノ、((イソプロピルアミノヒドロキシアルコキシ)アリーール)アミノ又は(X₁、X₂、X₃-アルキルアリーール)アミノであり、E₅は各々独立して、(X₁、X₂、X₃-ヘテロアリーール)オキシ、(イソプロピルアミノヒドロキシアルキル)アリーールオキシ、(X₁、X₂、X₃-オキソヘテロアリーール)オキシ、(X₁、X₂、X₃-オキソアリーール)オキシ、(X₁、Y₁-オキソヘテロアリーール)オキシ、(X₁-ジアリールケトン)オキシ、(X₁、X₂-オキソアリーール)オキシ、(X₁、X₂-ジオキソアリーール)オキシ、(Y₁、Y₂-ジアミノジヒドロキシ)アルキル、(X₁、X₂-ヘテロアリーール)チオ、((トリカルボキシアルキル)エチレンジアミノ)アルコキシ、(X₁、X₂-オキソアリーール)チオ、(X₁、X₂-ジオキソアリーール)チオ、(グリコシジルヘテロアリーール)チオ、(グ

リコシジルアリーール)チオ、Y₁-アルキル(チオカルボニル)チオ、Y₁、Y₂-アルキル(チオカルボニル)チオ、Y₁、Y₂、Y₃-アルキル(チオカルボニル)チオ、(Y₁、Y₂-アミノチオカルボニル)チオ、(ピラノシル)チオ、システイニル、チロシニル、(フェニルアラニル)アミノ、(ジカルボキシアルキル)チオ、(アミノアリーール)₁₋₁₀₀アミノ又は(ピラノシル)アミノであり、(ここでXは互いに独立してハロゲン化物であり、X₁及びX₂の各々独立して-H、-Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁、Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂-Y₁、-CH₂Y₁、Y₂又は-NY₁、Y₂であり、X₃は各々独立して、-Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁、Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂-Y₁、-CH₂Y₁、Y₂又は-NY₁、Y₂であり、そしてY₁、Y₂及びY₃の各々独立して-B-Zである)一式中、Bは各々独立して、-R_a-O-[Si(CH₃)₂-O-]₁₋₁₀₀、C₁₋₁₀₀₀アルキル、C₆₋₁₀₀アリーール、C₇₋₁₀₀アルキルアリーール、C₇₋₁₀₀アリーールアルキル、(C₁₋₁₀₀アルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₆₋₁₀₀アリーールエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₁₀₀アルキルアリーールエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₁₀₀アリーールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₁₋₁₀₀アルキルチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₆₋₁₀₀アリーールチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₁₀₀アルキルアリーールチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₁₀₀アリーールアルキルチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₂₋₅₀アルキルエステル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリーールエステル)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アルキルアリーールエステル)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アリーールアルキルエステル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O-(C₁₋₁₀₀アルキルエーテル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O-(C₆₋₁₀₀アリーールエーテル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O-(C₇₋₁₀₀アルキルアリーールエーテル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O-(C₇₋₁₀₀アリーールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₄₋₁₀₀アルキルウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₁₋₁₀₀アリーールウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₁₀₀アルキルアリーールウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₁₀₀アリーールアルキルウレタン)₁₋₁₀₀、(C₅₋₁₀₀アルキルウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₁₋₁₀₀アリーールウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₁₀₀アルキルアリーールウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₁₀₀アリーールアルキルウレア)₁₋₁₀₀、(C₂₋₁₀₀アルキルアミド)₁₋₁₀₀、(C₇₋₁₀₀アリーールアミド)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アルキルアリーールアミド)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アリーールアルキルアミド)₁₋₁₀₀、(C₃₋₁₀₀アルキル無水物)₁₋₁₀₀、(C₈₋₁₀₀アリーール無水物)₁₋₁₀₀、(C₉₋₁₀₀アルキルアリーール無水物)₁₋₁₀₀、(C₉₋₁₀₀アリーールアルキル無水物)₁₋₁₀₀、(C₂₋₁₀₀アルキルカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₇₋₁₀₀アリーールカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₈₋₁₀₀アルキル

アリールカーボネート) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アリールアルキルカーボネート) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエーテル、C $_{1-100}$ アリールエーテル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエーテル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C2-50アルキルエステル、C $_{1-100}$ アリールエステル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエステル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエーテル、C $_{1-100}$ アリールエーテル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエーテル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエステル、C $_{1-100}$ アリールエステル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエステル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエーテル、C $_{1-100}$ アリールエーテル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエーテル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエステル、C $_{1-100}$ アリールエステル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエステル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C1-30アルキルエーテル、C $_{1-100}$ アリールエーテル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエーテル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエステル、C $_{1-100}$ アリールエステル、C $_{1-100}$ アルキルアリールエステル若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-NH-$ (C $_{1-100}$ アルキルアミド、C $_{1-100}$ アリールアミド、C $_{1-100}$ アルキルアリールアミド若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ 又は $-R_1-NH-CO-NH-$ (R $_2$ 若しくは Ar-R $_2$ -Ar) $-NH-CO-NH-$ (C $_{1-100}$ アルキルアミド、C $_{1-100}$ アリールアミド、C $_{1-100}$ アルキルアリールアミド若しくはC $_{1-100}$ アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ であり、そして Z は各々独立して $-C-D-$ (式中、各 C は各々独立して、 $-R-$ 、 $-R-Ar-$ 、 $-Ar-R-$ 又は $-Ar-$

であり、そして D は各々独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHOH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-OSO_2H$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CO-NH-NH_2$ 、 $-CH(NH_2)-COOH$ 、 $-P(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)-O-CH_2CH_2NH_2$ 、 $-グリコシド$ 、 $-OCH_3$ 、 $-O-CH_2H_2-(CHOH)_2$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-(CHOH)_2$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-C_1H_3(OH)_2$ 、 $-NH^+H_2R_3$ 、 $-N^+H_2R_3$ 、又は $-N^+HR_3R_4$ (R $_3$ 、R $_4$ 又は $-N+HR_3R_4$ である) である。—— (但し、R、R $_1$ 、R $_2$ 、R $_3$ 、R $_4$ 、R $_5$ 、R $_6$ 及び R $_7$ は互いに独立して、C $_{1-100}$ アルキルであり、そして Ar は各々独立してアリールである。) } として n は 2~30 である] で表される化合物及びその塩。

【請求項 2】 F が C $_{1-100}$ 、C $_{1-100}$ 、C $_{1-100}$ 、C $_{1-100}$ 、C $_{1-100}$ 、C $_{1-100}$ 又は C $_{1-100}$ のフレレンコアである請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】 E が各々独立して E $_1$ 、E $_2$ 、E $_3$ 又は E $_4$ である請求項 1 記載の化合物。

【請求項 4】 n = 3~25 である請求項 1 記載の化合物。

【請求項 5】 E が各々独立して E $_1$ 、E $_2$ 又は E $_3$ である請求項 4 記載の化合物。

【請求項 6】 X $_1$ が各々独立して $-Y_1$ 、 $-O-Y_1$ 、 $-S-Y_1$ 、 $-NH-Y_1$ 、 $-CO-O-Y_1$ 、 $-O-CO-Y_1$ 、 $-CO-NH-Y_1$ 、 $-CO-NY_1$ 、Y $_2$ 、 $-NH-CO-Y_1$ 、 $-SO_2-Y_1$ 、 $-CHY_1$ 、Y $_2$ 又は $-NY_1$ 、Y $_2$ である請求項 5 記載の化合物。

【請求項 7】 B が各々独立して、 $-R_1-O-[Si(CH_3)_2-O-]_{1-100}$ 、C $_{1-100}$ アリール、C $_{1-100}$ アルキルアリール、C $_{1-100}$ アリールアルキル、(C $_{1-100}$ アリールエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルアリールエーテル) $_{1-100}$ 、(C7-60アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルチオエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アリールチオエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルアリールチオエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アリールアルキルチオエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルエステル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アリールエステル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルアリールエステル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アルキルアリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C $_{1-100}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルウレタン) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アリールウレタン) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルアリールウレタン) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アリールアルキルウレタン) $_{1-100}$ 、(C $_{1-100}$ アルキルウレ

50

【請求項 12】 B が各々独立して、 $-R$ 、 $-O-$ [S
i (CH₂)₁₋₁₀₀、C₆₋₄₀ アリール、C
7-60 アルキルアリール、C₇₋₆₀ アリールアルキル、(C
6-40 アリールエーテル) 1-100、(C₇₋₆₀ アルキルアリ
ールエーテル) 1-100、(C₇₋₆₀ アリールアルキルエ
ーテル) 1-100、(C₁₋₃₀ アルキルチオエーテ
ル) 1-100、(C₆₋₄₀ アリールチオエーテル) 1-100、
(C₇₋₆₀ アルキルアリールチオエーテル) 1-100、(C
7-60 アリールアルキルチオエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀
アルキルエステル) 1-100、(C₇₋₆₀ アリールエステ
ル) 1-100、(C₈₋₇₀ アルキルアリールエステル)
1-100、(C₈₋₇₀ アリールアルキルエステル) 1-100、
 $-R-CO-O-$ (C₁₋₃₀ アルキルエーテル) 1-100、
 $-R-CO-O-$ (C₆₋₄₀ アリールエーテル) 1-100、
 $-R-CO-O-$ (C₇₋₆₀ アルキルアリールエーテル)
1-100、 $-R-CO-O-$ (C₇₋₆₀ アリールアルキルエ
ーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルウレタン) 1-100、

10

20

30

40

50

オキソアリール) アミノ、(X₁, X₂ - ジオキソアリール) アミノ、(Y₁ - アルキル, Y₂ - アルキルジオキソヘテロアリール) アミノ、(Y₁ - アルキル, Y₂ - アルキルジオキソアリール) アミノ、(ジ(Y₁, Y₂ - メチル) ジオキソヘテロアリール) アミノ、(ジ(Y₁, Y₂ - メチル) ジオキソアリール) アミノ、(グリコシジル) ヘテロアリール) アミノ、(グリコシジル) アリール) アミノ、(カルボキシルアセチルアルキル) オキソヘテロアリール) アミノ、(カルボキシルアセチルアルキル) オキソアリール) アミノ、(イソプロピルアミノヒドロキシアルコキシ) アリール) アミノ又は(X₁, X₂, X₃ - アルキルアリール) アミノであり、そしてE₃は各々独立して、(X₁, X₂, X₃ - ヘテロアリール) オキシ、(イソプロピルアミノヒドロキシアルキル) アリールオキシ、(X₁, X₂, X₃ - オキソヘテロアリール) オキシ、(X₁, X₂, X₃ - オキソアリール) オキシ、(X₁, Y₁ - オキソヘテロアリール) オキシ、(X₁ - ジアリールケトン) オキシ、(X, X₁ - オキソアリール) オキシ、

(X₁, X₂ - ジオキソアリール) オキシ、(Y₁, Y₂ - ジアミノジヒドロキシ) アルキル、(X₁, X₂ - ヘテロアリール) チオ、(トリカルボキシアルキル) エチレンジアミノ) アルコキシ、(X₁, X₂ - オキソアリール) チオ、(X₁, X₂ - ジオキソアリール) チオ、(グリコシジルヘテロアリール) チオ、(グリコシジルアリール) チオ、Y₁ - アルキル (チオカルボニル) チオ、Y₁, Y₂ - アルキル (チオカルボニル) チオ、Y₁, Y₂, Y₃ - アルキル (チオカルボニル) チオ、(Y₁, Y₂ - アミノチオカルボニル) チオ、(ピラノシル) チオ、システニル、チロシニル、(フェニルアラニル) アミノ、(ジカルボキシアルキル) チオ、(アミノアリール) 1,1,1-アミノ又は(ピラノシル) アミノであり、(ここで、Xは各々独立してハロゲン化物であり、X₁及びX₂は各々独立して-H、-Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁、Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂-Y₁、-CHY₁、Y₂又は-NY₁、Y₂であり、X₃は各々独立して、-Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁、Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂-Y₁、-CHY₁、Y₂又は-NY₁、Y₂であり、そしてY₁、Y₂及びY₃は各々独立して-B-Zである)

—式中、Bは各々独立して、-R₁、-O-[Si(CH₃)₂]-O-、C₁₋₁₀₀₀アルキル、C₆₋₁₀アリール、C₇₋₆₀アルキルアリール、C₇₋₆₀アリールアルキル、(C₁₋₃₀アルキルエーテル) 1,1,1,、(C₆₋₁₀アリールエーテル) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アリールアルキルエーテル) 1,1,1,、

1,1,1,、(C₁₋₃₀アルキルチオエーテル) 1,1,1,、(C₆₋₁₀アリールチオエーテル) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アルキルアリールチオエーテル) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アリールアルキルチオエーテル) 1,1,1,、(C₂₋₅₀アルキルエステル) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アリールエステル) 1,1,1,、(C₈₋₇₀アルキルアリールエステル) 1,1,1,、(C₈₋₇₀アリールアルキルエステル) 1,1,1,、-R-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエーテル) 1,1,1,、-R-CO-O-(C₆₋₁₀アリールエーテル) 1,1,1,、-R-CO-O-(C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル) 1,1,1,、-R-CO-O-(C₇₋₆₀アリールアルキルエーテル) 1,1,1,、(C₄₋₅₀アルキルウレタン) 1,1,1,、(C₁₄₋₆₀アリールウレタン) 1,1,1,、(C₁₀₋₈₀アルキルアリールウレタン) 1,1,1,、(C₁₀₋₈₀アリールアルキルウレタン) 1,1,1,、(C₅₋₅₀アルキルウレア) 1,1,1,、(C₁₄₋₆₀アリールウレア) 1,1,1,、(C₁₀₋₈₀ 80アルキルアリールウレア) 1,1,1,、(C₁₀₋₈₀ 0アリールアルキルウレア) 1,1,1,、(C₂₋₅₀アルキルアミド) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アリールアミド) 1,1,1,、(C₈₋₇₀アルキルアリールアミド) 1,1,1,、(C₈₋₇₀アリールアルキルアミド) 1,1,1,、(C₂₋₃₀アルキル無水物) 1,1,1,、(C₈₋₆₀アリール無水物) 1,1,1,、(C₈₋₆₀アルキルアリール無水物) 1,1,1,、(C₂₋₃₀アルキルカーボネート) 1,1,1,、(C₇₋₆₀アリールカーボネート) 1,1,1,、(C₈₋₆₀アルキルアリールカーボネート) 1,1,1,、(C₈₋₆₀アリールアルキルカーボネート) 1,1,1,、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエーテル、C₆₋₁₀アリールエーテル、C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₆₀アリールアルキルエーテル) 1,1,1,、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₂₋₅₀アルキルエステル、C₇₋₆₀アリールエステル、C₈₋₇₀アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₇₀アリールアルキルエステル) 1,1,1,、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエーテル、C₆₋₁₀アリールエーテル、C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₆₀アリールアルキルエーテル) 1,1,1,、-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-NH-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエステル、C₇₋₆₀アリールエステル、C₈₋₇₀アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₇₀アリールアルキルエステル) 1,1,1,、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-NH-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエーテル、C₆₋₁₀アリールエーテル、C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₆₀アリールアルキルエーテル) 1,1,1,、-R₁-NH

40

【請求項18】 X_1 が各々独立して $-Y_1$ 、 $-O-Y_1$ 、 $-S-Y_1$ 、 $-NH-Y_1$ 、 $-CO-O-Y_1$ 、 $-O-CO-Y_1$ 、 $-CO-NH-Y_1$ 、 $-CO-NY_1$

【請求項19】 Bが各々独立して-R、-O- [Si(CH₃)₂-O-]₁₋₁₀₀、C₁₋₁₀アリール、C₇₋₆₀アルキルアリール、C₇₋₆₀アリールアルキル、(C₆₋₄₀アリールエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₁₋₃₀アルキルチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₆₋₄₀アリールチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アルキルアリールチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールアルキルチオエーテル)₁₋₁₀₀、(1-50アルキルエステル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールエステル)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アルキルアリールエステル)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アリールアルキルエステル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O- (C₁₋₃₀アルキルエーテル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O- (C₆₋₄₀アリールエーテル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O- (C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル)₁₋₁₀₀、-R-CO-O- (C₇₋₆₀アリールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₄₋₅₀アルキルウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₄₋₆₀アリールウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アルキルアリールウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アリールアルキルウレタン)₁₋₁₀₀、(C₅₋₅₀アルキルウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₄₋₆₀アリールウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アルキルアリールウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アリールアルキルウレア)₁₋₁₀₀、(C₂₋₅₀アルキルアミド)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールアミド)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アルキルアリールアミド)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アリールアルキルアミド)₁₋₁₀₀、(C₃₋₃₀アルキル無水物)₁₋₁₀₀、(C₈₋₅₀アリール無水物)₁₋₁₀₀、(C₉₋₆₀アルキルアリール無水物)₁₋₁₀₀、(C₉₋₆₀アリールアルキル無水物)₁₋₁₀₀、(C₂₋₃₀アルキルカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₇₋₅₀アリールカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₈₋₆₀アルキルアリールカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₈₋₆₀アリールアルキルカーボネート)₁₋₁₀₀、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエーテル、C₆₋₄₀アリールエーテル、C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₆₀アリールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₂₋₅₀アルキルエステル、C₇₋₆₀アリールエステル、C₈₋₇₀アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₇₀アリールアルキルエステル)₁₋₁₀₀、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₃₀アルキルエーテル、C₆₋₄₀アリールエーテル、C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₆₀アリールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-O-CO-NH-(R₂若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₂₋₅₀アルキルエステル、C

7-10 アリールエステル、C₈₋₁₀ アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₁₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R₁-O-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-NH-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエーテル、C₆₋₁₀ アリールエーテル、C₇₋₁₀ アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₁₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、-R₁-NH-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエステル、C₇₋₁₀ アリールエステル、C₈₋₁₀ アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₁₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R₁-NH-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-O-(C₁₋₁₀ アルキルエーテル、C₆₋₁₀ アリールエーテル、C₇₋₁₀ アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₁₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-NH-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエステル、C₇₋₁₀ アリールエステル、C₈₋₁₀ アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₁₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R₁-O-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-、-R₁-O-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-NH-(C₁₋₁₀ アルキルアミド、C₇₋₁₀ アリールアミド、C₈₋₁₀ アルキルアリールアミド若しくはC₈₋₁₀ アリールアルキルアミド) 1-100、又は-R₁-NH-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-NH-(C₁₋₁₀ アルキルアミド、C₇₋₁₀ アリールアミド、C₈₋₁₀ アルキルアリールアミド若しくはC₈₋₁₀ アリールアルキルアミド) 1-100、であり、R、R₁、R₂ 及びR₃ の各々独立してC₁₋₁₀ アルキルであり、そしてArが各々独立してアリールである請求項18記載の化合物。

【請求項20】 Dが各々独立して-SH、-NHOH、-SO₂H、-OSO₂H、-CONH₂、-CO-NH-NH₂、-CH(NH₂)-COOH、-P(OH)₂、-PO(OH)₂、-O-PO(OH)₂、-O-PO(OH)-O-PO(OH)₂、-O-PO(O)-O-CH₂CH₂NH₂、-グリコシド、-O-CH₂-(CHOH)₂-CH₂OH、-O-CH₂-(CHOH)₂-CHOH、-C₆H₅(OH)、-N⁺HR、R₄、又は-N⁺HR、R₄、(式中、R、R₁、R₂ 及びR₃ は各々独立してC₁₋₁₀ アルキルであり、Arは各々独立してアリールである)である請求項18記載の化合物。

【請求項21】 n=4~20である請求項14記載の化合物。

【請求項22】 Eが各々独立してE₁、又はE₂である請求項21記載の化合物。

【請求項23】 X₁ が各々独立して-Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁、Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂-Y₁、-CHY₁、Y₂、又は-NY₁、Y₂である請求項22記載の化合物。

【請求項24】 Bが各々独立して-R、-O-[Si(CH₃)₂-O]₁₋₁₀₀、C₆₋₁₀ アリール、C₇₋₁₀ アルキルアリール、C₇₋₁₀ アリールアルキル、(C₆₋₁₀ アリールエーテル) 1-100、(C₇₋₁₀ アルキルアリールエーテル) 1-100、(C₁₋₁₀ アルキルチオエーテル) 1-100、(C₆₋₁₀ アリールチオエーテル) 1-100、(C₇₋₁₀ アルキルアリールチオエーテル) 1-100、(C₇₋₁₀ アリールアルキルチオエーテル) 1-100、(C₁₋₁₀ アルキルエステル) 1-100、(C₇₋₁₀ アリールエステル) 1-100、(C₈₋₁₀ アルキルアリールエステル) 1-100、-R-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエーテル) 1-100、-R-CO-O-(C₆₋₁₀ アリールエーテル) 1-100、-R-CO-O-(C₇₋₁₀ アルキルアリールエーテル) 1-100、-R-CO-O-O-(C₇₋₁₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、(C₁₋₁₀ アルキルウレタン) 1-100、(C₁₄₋₆₀ アリールウレタン) 1-100、(C₁₀₋₈₀ アルキルアリールウレタン) 1-100、(C₁₀₋₈₀ アリールアルキルウレタン) 1-100、(C₅₋₅₀ アルキルウレア) 1-100、(C₁₄₋₆₀ アリールウレア) 1-100、(C₁₀₋₈₀ アルキルアリールウレア) 1-100、(C₁₀₋₈₀ アリールアルキルウレア) 1-100、(C₂₋₅₀ アルキルアミド) 1-100、(C₇₋₆₀ アリールアミド) 1-100、(C₈₋₇₀ アルキルアリールアミド) 1-100、(C₃₋₃₀ アルキル無水物) 1-100、(C₈₋₅₀ アリール無水物) 1-100、(C₉₋₆₀ アルキルアリール無水物) 1-100、(C₉₋₆₀ アリールアルキル無水物) 1-100、(C₂₋₃₀ アルキルカーボネート) 1-100、(C₇₋₅₀ アリールカーボネート) 1-100、(C₈₋₆₀ アルキルアリールカーボネート) 1-100、(C₈₋₆₀ アリールアルキルカーボネート) 1-100、-R₁-O-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエーテル、C₆₋₁₀ アリールエーテル、C₇₋₁₀ アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₁₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、-R₁-O-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエステル、C₇₋₁₀ アリールエステル、C₈₋₁₀ アルキルアリールエステル若しくはC₈₋₁₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R₁-O-CO-NH-(R₂ 若しくはAr-R₂-Ar)-NH-CO-O-(C₁₋₁₀ アルキルエーテル、C₆₋₁₀ アリールエーテル、C₇₋₁₀ アルキルアリールエーテル若しくはC₇₋₁₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、-CO-NH-(R

【請求項 25】 D が各々独立して -SH、-NHOH、-SO₂H、-OSO₂H、-CONH₂、-CO-NH-NH₂、-CH(NH₂)-COOH、-P(OH)₂、-PO(OH)₂、-O-PO(OH)₂、-O-PO(OH)-O-PO(OH)₂、-O-PO(O)-O-CH₂CH₂NH₂、-グリコシド、-O-CH₂-(CHOH)₂-CH₂OH、-O-CH₂-(CHOH)₂-CHOH、-C₆H₅(OH)、-N⁺HR、R。又は -N⁺HR、R₁、R₂、(式中、R、R₁、R₂、及び R₃ は各々独立して C₁-₃ アルキルであり、Ar は各々独立してアリールである)である請求項 23 記載の化合物。

$$F(-E)_{\alpha}$$

[式中、Fはフレンコアであり、Eは各々に独立して E₁、E₂、E₃、E₄又はE₅であり、{ただし、E₁は各々独立して、Y₁、Y₂-アミノ、(Y₁、Y₂-アルキル)アミノ、Y₁、Y₂-エチレンジアミノ、(ジヒドロキシメチル)アルキルアミノ、(X₁、X₂-アリール)アミノ又はX₁、X₂-アリールオキシであり、E₂は各々独立して、Y₁、Y₂-アルコキシ、(Y₁、Y₂-アミノ)アルコキシ、(Y₁、Y₂、Y₃-アリール)オキシ、(ジヒドロキシアルキル)アリールオキシ、(Y₁、Y₂、Y₃-アルキル)アミノ、(Y₁、Y₂、Y₃-アリール)アミノ又はジヒドロキシアルキルアミノであり、E₃は各々独立して、Y₁、Y₂、Y₃-アルコキシ、(トリヒドロキシアルキル)アルコキシ、(トリヒドロキシアルキル)アルキルアミノ、(ジカルボキシアルキル)アミノ、(Y₁、Y₂、Y₃-アルキル)チオ、(X₁、X₂-アリール)チオ、(Y₁、Y₂-アルキル)チオ、(ジヒドロキシアルキル)チオ、Y₁、Y₂-ジオキサアルキルであり、E₄は各々独立して、((グリコシジル)オキソヘテロアリール)アミノ、((グリコシジル)オキソアリール)アミノ、(X₁、X₂、X₃-ヘテロアリール)アミノ、(X₁-ジアリールケトン)アミノ、(X₁、X₂-オキソアリール)アミノ、(X₁、X₂-ジオキサアリール)アミノ、(Y₁-アルキル、Y₂-アルキルジオキソヘテロアリール)アミノ、(Y₁-アルキル、Y₂-アルキルジオキサアリール)アミノ、(ジ(Y₁、Y₂-メチル)ジオキソヘテロアリール)アミノ、(ジ(Y₁、Y₂-メチル)ジオキサアリール)アミノ、((グリコシジル)ヘテロアリール)アミノ、((グリコシジル)アリール)アミノ、((カルボキシルアセチルアルキル)オキソヘテロアリール)アミノ、((カルボキシルアセチルアルキル)オキソアリール)アミノ、((イソプロピルアミノヒドロキシアルコキシ)アリール)アミノ又は(X₁、X₂、X₃-アルキルアリール)アミノであり、E₅は各々独立して、(X₁、X₂、X₃-ヘテロアリール)オキシ、(イソプロピルアミノヒドロキシアルキル)アリールオキシ、(X₁、X₂、X₃-オキソヘテロアリール)オキシ、(X₁、X₂、X₃-オキソアリール)オキシ、(X₁、Y₁-オキソヘテロアリール)オキシ、(X₁-ジアリールケトン)オキシ、(X₁、X₂-オキソアリール)オキシ、(X₁、X₂-ジオキサアリール)オキシ、(Y₁、Y₂-ジーアミノジヒドロキシ)アルキル、(X₁、X₂-ヘテロアリール)チオ、((トリカルボキシルアルキル)エチレンジアミノ)アルコキシ、(X₁、X₂-オキソアリール)チオ、(X₁、X₂-ジオキサアリール)チオ、(グリコシジルヘテロアリール)チオ、(グリコシジルアリール)チオ、Y₁-アルキル(チオカルボニル)チオ、Y₁、Y₂-アルキル(チオカルボニル)

—式中、Bは各々独立して、—R、—O— [Si (C₁H₃)₂ —O—]、C₁₋₁₀₀、C₁₋₂₀₀₀アルキル、C₆₋₄₀アリール、C₇₋₆₀アルキルアリール、C₇₋₆₀アリールアルキル、(C₁₋₃₀アルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₆₋₄₀アリールエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₁₋₃₀アルキルチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₆₋₄₀アリールチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アルキルアリールチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールアルキルチオエーテル)₁₋₁₀₀、(C₂₋₅₀アルキルエステル)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールエステル)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アルキルアリールエステル)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アリールアルキルエステル)₁₋₁₀₀、—R—CO—O—(C₁₋₃₀アルキルエーテル)₁₋₁₀₀、—R—CO—O—(C₆₋₄₀アリールエーテル)₁₋₁₀₀、—R—CO—O—(C₇₋₆₀アルキルアリールエーテル)₁₋₁₀₀、—R—CO—O—(C₇₋₆₀アリールアルキルエーテル)₁₋₁₀₀、(C₄₋₅₀アルキルウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₄₋₆₀アリールウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アルキルアリールウレタン)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アリールアルキルウレタン)₁₋₁₀₀、(C₅₋₅₀アルキルウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₄₋₆₀アリールウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アルキルアリールウレア)₁₋₁₀₀、(C₁₀₋₈₀アリールアルキルウレア)₁₋₁₀₀、(C₂₋₅₀アルキルアミド)₁₋₁₀₀、(C₇₋₆₀アリールアミド)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アルキルアリールアミド)₁₋₁₀₀、(C₈₋₇₀アリールアルキルアミド)₁₋₁₀₀、(C₃₋₃₀アルキル無水物)₁₋₁₀₀、(C₈₋₅₀アリール無水物)₁₋₁₀₀、(C₉₋₆₀アルキルアリール無水物)₁₋₁₀₀、(C₉₋₆₀アリールアルキル無水物)₁₋₁₀₀、(C₂₋₃₀アルキルカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₇₋₅₀アリールカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₈₋₆₀アルキルアリールカーボネート)₁₋₁₀₀、(C₈₋₆₀アリールアルキルカーボネート)₁₋₁₀₀、

ト) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-NH-(C_{1-50}$ アルキルアミド、 C_{7-60} アリールアミド、 C_{8-70} アルキルアリールアミド若しくは C_{8-70} アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ 。又は $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-NH-(C_{1-50}$ アルキルアミド、 C_{7-60} アリールアミド、 C_{8-70} アルキルアリールアミド若しくは C_{8-70} アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ 。であり、そして Z は各々独立して $-C-D-$ (式中、各 C は各々独立して、 $-R-$ 、 $-R-Ar-$ 、 $-Ar-R-$ 又は $-Ar-$ であり、そして D は各々独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHOH$ 、 $-SO_2H$ 、

$-\text{OSO}_2\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO}-\text{N}$
 $\text{H}-\text{NH}_2$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, $-\text{P}(\text{O})$
 H , $-\text{PO}(\text{OH})$, $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})$, $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})$
 $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{グリコシド}$,
 $-\text{OCH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CHOH})$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CHOH})$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}$
 H , $-(\text{OH})$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}^+\text{H}_2$, R_1 , $-\text{N}^+\text{H}_2$, R_1 , $-\text{N}^+\text{H}_2$, R_1 , $-\text{N}^+\text{H}_2$, R_1 ,
 $+\text{HR}$, R_1 又は $-\text{N}^+\text{H}_2$, R_1 , R_1 である)で
 ある。——(但し、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 及び R_9 は互いに独立して、 C_{1-10} アルキル
 であり、そして Ar は各々独立してアリールであ
 る。) } そして n は 2~30 である] で表されるポリ有
 機フレレン誘導体の製造方法であって、ポリニトロフレ
 レン又はポリシクロ硫酸化フレレン中間体を得ること、
 及びこの中間体を求核性試薬と接触させて、上記の式に
 よってカバーされる相当するポリ有機フレレン誘導体を
 製造することからなる方法。

【請求項 27】 中間体がポリニトロフレレンである請
 求項 26 記載の方法。

【請求項 28】 中間体がポリシクロ硫酸化フレレンで
 ある請求項 26 記載の方法。

【請求項 29】 更に、このようにして得られたポリ有
 機フレレン誘導体を加水分解して、下記式：



(式中、 m は 1~20 である) の相当するポリヒドロキ
 シ有機フレレン誘導体を得ることからなる請求項 27 記
 載の方法。

【請求項 30】 更に、このようにして得られたポリ有
 機フレレン誘導体を加水分解して、下記式：



(式中、 m は 1~20 である) の相当するポリヒドロキ
 シ有機フレレン誘導体を得ることからなる請求項 28 記
 載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリ有機フレレン
 類およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フレレン (fullerene) 類の発
 見以来、多数のそのポリ置換誘導体が報告されてきた。
 例えば、ポリアルキルフレレン誘導体は、フレレンを有
 機アルキルリチウム又はアルキルグリニャール試薬と、
 次いでハロゲン化アルキルと反応させる [Wudl等、ACS
 Symp. Ser., 1992年、481 巻、161 頁] か又は有機ラジ
 カルと直接反応させる [Krusic等、Science、1991年、
 254 巻、1183頁] ことによって製造することができる。
 他方、エノン類はフレレンと反応して、ポリシクロアル
 キルフレレン誘導体を与える [Wilson等、J. Am. Chem.
 Soc., 1993年、115 巻、8495頁]。他の例として、ポ

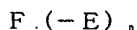
リアルキルアミノフレレン誘導体は、フレレンをアルキ
 ルアミンと反応させることによって合成される [Hirsch
 等、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1991年、30巻、130
 9頁]。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記反
 応のあるものは、低い収率及び長い反応時間の欠点を有
 する。

【0004】

10 【課題を解決するための手段】 本発明の態様は、下記
 式：



【0005】 [式中、 F はフレレンコアであり、 E は各
 々に独立して E_1 , E_2 , E_3 , E_4 又は E_5 であり、
 {ただし、

【0006】 E_1 は各々独立して、 Y_1 , Y_2 -アミ
 ノ、(Y_1 , Y_2 -アルキル) アミノ、 Y_1 , Y_2 -エ
 チレンジアミノ、(ジヒドロキシメチル) アルキルアミ
 ノ、(X_1 , X_2 -アリール) アミノ又は X_1 , X_2 -
 アリールオキシであり、 E_2 は各々独立して、 Y_1 , Y_2
 -アルコキシ、(Y_1 , Y_2 -アミノ) アルコキシ、
 (Y_1 , Y_2 , Y_3 -アリール) オキシ、(ジヒドロキ
 シアルキル) アリールオキシ、(Y_1 , Y_2 , Y_3 -ア
 ルキル) アミノ、(Y_1 , Y_2 , Y_3 -アリール) アミ
 ノ又はジヒドロキシアルキルアミノであり、

【0007】 E_3 は各々独立して、 Y_1 , Y_2 , Y_3 -
 アルコキシ、(トリヒドロキシアルキル) アルコキシ、
 (トリヒドロキシアルキル) アルキルアミノ、(ジカル
 ボキシアルキル) アミノ、(Y_1 , Y_2 , Y_3 -アルキ
 ル) チオ、(X_1 , X_2 -アリール) チオ、(Y_1 , Y_2
 -アルキル) チオ、(ジヒドロキシアルキル) チオ、
 Y_1 , Y_2 -ジオキソアルキルであり、

【0008】 E_4 は各々独立して、(グリコシジル)
 オキソヘテロアリール) アミノ、(グリコシジル) オ
 キソアリール) アミノ、(X_1 , X_2 , X_3 -ヘテロア
 リール) アミノ、(X_1 -ジアリールケトン) アミノ、
 (X_1 , X_2 -オキソアリール) アミノ、(X_1 , X_2 -ジ
 オキソアリール) アミノ、(Y_1 -アルキル, Y_2 -ア
 ルキルジオキソヘテロアリール) アミノ、(Y_1 -アル
 キル, Y_2 -アルキルジオキソアリール) アミノ、(ジ
 (Y_1 , Y_2 -メチル) ジオキソヘテロアリール) アミ
 ノ、(ジ(Y_1 , Y_2 -メチル) ジオキソアリール) ア
 ミノ、(グリコシジル) ヘテロアリール) アミノ、
 (グリコシジル) アリール) アミノ、(カルボキシ
 ルアセチルアルキル) オキソヘテロアリール) アミノ、
 (カルボキシアルキルアセチルアルキル) オキソアリール)
 アミノ、(イソプロピルアミノヒドロキシアルコキ
 シ) アリール) アミノ又は (X_1 , X_2 , X_3 -アルキ
 ルアリール) アミノであり、

【0009】 E_5 は各々独立して、(X_1 , X_2 , X_3

ヘテロアリール) オキシ、(イソプロピルアミノヒドロキシアルキル) アリールオキシ、(X_1 , X_2 , X_3 - オキソヘテロアリール) オキシ、(X_1 , X_2 , X_3 - オキソアリール) オキシ、(X_1 , Y_1 - オキソヘテロアリール) オキシ、(X_1 - ジアリールケトン) オキシ、(X_1 , X_2 - オキソアリール) オキシ、(X_1 , X_3 - ジオキソアリール) オキシ、(Y_1 , Y_2 - ジアミノジヒドロキシ) アルキル、(X_1 , X_2 - ヘテロアリール) チオ、((トリカルボキシルアルキル) エチレンジアミノ) アルコキシ、(X_1 , X_2 - オキソアリール) チオ、(X_1 , X_2 - ジオキソアリール) チオ、

(グリコシジルヘテロアリール) チオ、(グリコシジルアリール) チオ、 Y_1 - アルキル (チオカルボニル) チオ、 Y_1 , Y_2 - アルキル (チオカルボニル) チオ、 Y_1 , Y_2 , Y_3 - アルキル (チオカルボニル) チオ、

(Y_1 , Y_2 - アミノチオカルボニル) チオ、(ピラノシル) チオ、システニル、チロシニル、(フェニルアラニル) アミノ、(ジカルボキシルアルキル) チオ、

(アミノアリール) $1-100$ アミノ又は(ピラノシル) アミノであり、

[0010] (ここでXは互いに独立してハロゲン化物であり、 X_1 及び X_2 の各々独立して-H、- Y_1 、-O- Y_1 、-S- Y_1 、-NH- Y_1 、-CO-O- Y_1 、-O-CO- Y_1 、-CO-NH- Y_1 、-CO-N Y_1 、 Y_2 、-NH-CO- Y_1 、-SO $_2$ - Y_1 、-CH Y_1 、 Y_2 又は-N Y_1 、 Y_2 であり、 X_3 は各々独立して、- Y_1 、-O- Y_1 、-S- Y_1 、-NH- Y_1 、-CO-O- Y_1 、-O-CO- Y_1 、-CO-NH- Y_1 、-CO-N Y_1 、 Y_2 、-NH-CO- Y_1 、-SO $_2$ - Y_1 、-CH Y_1 、 Y_2 又は-N Y_1 、 Y_2 であり、そして Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の各々独立して-B-Zである)

[0011] —式中、Bは各々独立して、-R、-O-[Si(CH $_3$) $_2$ -O-] $1-100$ 、 C_1-1000 アルキル、 C_6-40 アリール、 C_7-60 アルキルアリール、 C_7-60 アリールアルキル、(C_1-30 アルキルエーテル) $1-100$ 、(C_6-40 アリールエーテル) $1-100$ 、(C_7-60 アルキルアリールエーテル) $1-100$ 、(C_7-60 アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、(C_1-30 アルキルチオエーテル) $1-100$ 、(C_6-40 アリールチオエーテル) $1-100$ 、(C_7-60 アルキルアリールチオエーテル) $1-100$ 、(C_7-60 アリールアルキルチオエーテル) $1-100$ 、(C_2-50 アルキルエステル) $1-100$ 、(C_7-60 アリールエステル) $1-100$ 、(C_8-70 アルキルアリールエステル) $1-100$ 、(C_8-70 アリールアルキルエステル) $1-100$ 、-R-CO-O- (C_1-30 アルキルエーテル) $1-100$ 、-R-CO-O- (C_6-40 アリールエーテル) $1-100$ 、-R-CO-O- (C_7-60 アルキルアリールエーテル) $1-100$ 、-R-CO-O- (C_7-60 アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、(C_1-50 アルキルウレ

タン) $1-100$ 、(C_1-60 アリールウレタン) $1-100$ 、(C_10-80 アルキルアリールウレタン) $1-100$ 、(C_{10-80} アリールアルキルウレタン) $1-100$ 、(C_5-50 アルキルウレア) $1-100$ 、(C_{11-60} アリールウレア) $1-100$ 、(C_{10-80} アルキルアリールウレア) $1-100$ 、(C_{10-80} アリールアルキルウレア) $1-100$ 、(C_2-50 アルキルアミド) $1-100$ 、(C_7-60 アリールアミド) $1-100$ 、(C_8-70 アルキルアリールアミド) $1-100$ 、(C_8-70 アリールアルキルアミド) $1-100$ 、(C_3-30 アルキル無水物) $1-100$ 、(C_8-50 アリール無水物) $1-100$ 、(C_9-60 アルキルアリール無水物) $1-100$ 、(C_9-60 アリールアルキル無水物) $1-100$ 、(C_2-30 アルキルカーボネート) $1-100$ 、(C_7-50 アリールカーボネート) $1-100$ 、(C_8-60 アルキルアリールカーボネート) $1-100$ 、-R $_1$ -O-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_1-30 アルキルエーテル、 C_6-40 アリールエーテル、 C_7-60 アルキルアリールエーテル若しくは C_7-60 アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、-R $_1$ -O-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_2-50 アルキルエステル、 C_7-60 アリールエステル、 C_8-70 アルキルアリールエステル若しくは C_8-70 アリールアルキルエステル) $1-100$ 、-R $_1$ -O-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_1-30 アルキルエーテル、 C_6-40 アリールエーテル、 C_7-60 アルキルアリールエーテル若しくは C_7-60 アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O-、-R $_1$ -O-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O-、-R $_1$ -NH-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_1-30 アルキルエーテル、 C_6-40 アリールエーテル、 C_7-60 アルキルアリールエーテル若しくは C_7-60 アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、-R $_1$ -NH-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_2-50 アルキルエステル、 C_7-60 アリールエステル、 C_8-70 アルキルアリールエステル若しくは C_8-70 アリールアルキルエステル) $1-100$ 、-R $_1$ -NH-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_1-30 アルキルエーテル、 C_6-40 アリールエーテル、 C_7-60 アルキルアリールエーテル若しくは C_7-60 アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O-、-R $_1$ -NH-CO-NH- (R $_2$ 若しくはAr-R $_2$ -Ar)-NH-CO-O- (C_2-50 アルキルエステル、 C_7-60 アリール

エステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_1 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_1 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-NH-$ (C_{1-50} アルキルアミド、 C_{7-60} アリールアミド、 C_{8-70} アルキルアリールアミド若しくは C_{8-70} アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ 又は $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_1 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-NH-$ (C_{1-50} アルキルアミド、 C_{7-60} アリールアミド、 C_{8-70} アルキルアリールアミド若しくは C_{8-70} アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ であり、そして

【0012】Zは各々独立して $-C-D-$ (式中、各Cは各々独立して、 $-R-$ 、 $-R-Ar-$ 、 $-Ar-R-$ 又は $-Ar-$ であり、そしてDは各々独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHOH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-OSO_2H$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CO-NH-NH_2$ 、 $-CH(NH_2)-COOH$ 、 $-P(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(O-)-O-CH_2CH_2NH_2$ 、 $-グリコシド$ 、 $-OCH_3$ 、 $-O-CH_2-(CHOH)_2$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-(CHOH)_2$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-C_6H_5(OH)_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N^+H_2R_3$ 、 $-N^+HR_3R_4$ 又は $-N^+HR_3R_4$ である) である。— (但し、 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は互いに独立して、 C_{1-30} アルキルであり、そして Ar は各々独立してアリールである。) } そしてnは2~30である] で表されるで表されるポリ有機フレレン誘導体又はその塩に関する。

【0013】このような塩は、上記式の化合物とこの化合物のイオン化性基の対イオン (例えば、ナトリウム、アンモニウム及びカリウムイオンは、この化合物のカルボキシル単位の前イオンである) との間で形成させることができる。本明細書に於いて、フレレンコアは、炭素原子、例えば C_{60} 、 $C_{60}H_2$ 、 C_{70} 、 $C_{70}H_2$ 、 C_{76} 、 $C_{76}H_2$ 、 C_{84} 、 $C_{84}H_2$ 、 C_{90} 、 $C_{90}H_2$ 、 C_{96} 、 $C_{96}H_2$ 、 C_{100} 、 $C_{100}H_2$ 、 C_{108} 、 $C_{108}H_2$ 、 C_{114} 、 $C_{114}H_2$ 、 C_{120} 、 $C_{120}H_2$ 、 C_{126} 、 $C_{126}H_2$ 、 C_{132} 、 $C_{132}H_2$ 、 C_{140} 、 $C_{140}H_2$ 、 C_{146} 、 $C_{146}H_2$ 、 C_{150} 、 $C_{150}H_2$ 、 C_{156} 、 $C_{156}H_2$ 、 C_{162} 、 $C_{162}H_2$ 、 C_{168} 、 $C_{168}H_2$ 、 C_{174} 、 $C_{174}H_2$ 、 C_{180} 、 $C_{180}H_2$ 、 C_{186} 、 $C_{186}H_2$ 、 C_{192} 、 $C_{192}H_2$ 、 C_{198} 、 $C_{198}H_2$ 、 C_{204} 、 $C_{204}H_2$ 、 C_{210} 、 $C_{210}H_2$ 、 C_{216} 、 $C_{216}H_2$ 、 C_{222} 、 $C_{222}H_2$ 、 C_{228} 、 $C_{228}H_2$ 、 C_{234} 、 $C_{234}H_2$ 、 C_{240} 、 $C_{240}H_2$ 、 C_{246} 、 $C_{246}H_2$ 、 C_{252} 、 $C_{252}H_2$ 、 C_{258} 、 $C_{258}H_2$ 、 C_{264} 、 $C_{264}H_2$ 、 C_{270} 、 $C_{270}H_2$ 、 C_{276} 、 $C_{276}H_2$ 、 C_{282} 、 $C_{282}H_2$ 、 C_{288} 、 $C_{288}H_2$ 、 C_{294} 、 $C_{294}H_2$ 、 C_{300} 、 $C_{300}H_2$ 、 C_{306} 、 $C_{306}H_2$ 、 C_{312} 、 $C_{312}H_2$ 、 C_{318} 、 $C_{318}H_2$ 、 C_{324} 、 $C_{324}H_2$ 、 C_{330} 、 $C_{330}H_2$ 、 C_{336} 、 $C_{336}H_2$ 、 C_{342} 、 $C_{342}H_2$ 、 C_{348} 、 $C_{348}H_2$ 、 C_{354} 、 $C_{354}H_2$ 、 C_{360} 、 $C_{360}H_2$ 、 C_{366} 、 $C_{366}H_2$ 、 C_{372} 、 $C_{372}H_2$ 、 C_{378} 、 $C_{378}H_2$ 、 C_{384} 、 $C_{384}H_2$ 、 C_{390} 、 $C_{390}H_2$ 、 C_{396} 、 $C_{396}H_2$ 、 C_{402} 、 $C_{402}H_2$ 、 C_{408} 、 $C_{408}H_2$ 、 C_{414} 、 $C_{414}H_2$ 、 C_{420} 、 $C_{420}H_2$ 、 C_{426} 、 $C_{426}H_2$ 、 C_{432} 、 $C_{432}H_2$ 、 C_{438} 、 $C_{438}H_2$ 、 C_{444} 、 $C_{444}H_2$ 、 C_{450} 、 $C_{450}H_2$ 、 C_{456} 、 $C_{456}H_2$ 、 C_{462} 、 $C_{462}H_2$ 、 C_{468} 、 $C_{468}H_2$ 、 C_{474} 、 $C_{474}H_2$ 、 C_{480} 、 $C_{480}H_2$ 、 C_{486} 、 $C_{486}H_2$ 、 C_{492} 、 $C_{492}H_2$ 、 C_{498} 、 $C_{498}H_2$ 、 C_{504} 、 $C_{504}H_2$ 、 C_{510} 、 $C_{510}H_2$ 、 C_{516} 、 $C_{516}H_2$ 、 C_{522} 、 $C_{522}H_2$ 、 C_{528} 、 $C_{528}H_2$ 、 C_{534} 、 $C_{534}H_2$ 、 C_{540} 、 $C_{540}H_2$ 、 C_{546} 、 $C_{546}H_2$ 、 C_{552} 、 $C_{552}H_2$ 、 C_{558} 、 $C_{558}H_2$ 、 C_{564} 、 $C_{564}H_2$ 、 C_{570} 、 $C_{570}H_2$ 、 C_{576} 、 $C_{576}H_2$ 、 C_{582} 、 $C_{582}H_2$ 、 C_{588} 、 $C_{588}H_2$ 、 C_{594} 、 $C_{594}H_2$ 、 C_{600} 、 $C_{600}H_2$ 、 C_{606} 、 $C_{606}H_2$ 、 C_{612} 、 $C_{612}H_2$ 、 C_{618} 、 $C_{618}H_2$ 、 C_{624} 、 $C_{624}H_2$ 、 C_{630} 、 $C_{630}H_2$ 、 C_{636} 、 $C_{636}H_2$ 、 C_{642} 、 $C_{642}H_2$ 、 C_{648} 、 $C_{648}H_2$ 、 C_{654} 、 $C_{654}H_2$ 、 C_{660} 、 $C_{660}H_2$ 、 C_{666} 、 $C_{666}H_2$ 、 C_{672} 、 $C_{672}H_2$ 、 C_{678} 、 $C_{678}H_2$ 、 C_{684} 、 $C_{684}H_2$ 、 C_{690} 、 $C_{690}H_2$ 、 C_{696} 、 $C_{696}H_2$ 、 C_{702} 、 $C_{702}H_2$ 、 C_{708} 、 $C_{708}H_2$ 、 C_{714} 、 $C_{714}H_2$ 、 C_{720} 、 $C_{720}H_2$ 、 C_{726} 、 $C_{726}H_2$ 、 C_{732} 、 $C_{732}H_2$ 、 C_{738} 、 $C_{738}H_2$ 、 C_{744} 、 $C_{744}H_2$ 、 C_{750} 、 $C_{750}H_2$ 、 C_{756} 、 $C_{756}H_2$ 、 C_{762} 、 $C_{762}H_2$ 、 C_{768} 、 $C_{768}H_2$ 、 C_{774} 、 $C_{774}H_2$ 、 C_{780} 、 $C_{780}H_2$ 、 C_{786} 、 $C_{786}H_2$ 、 C_{792} 、 $C_{792}H_2$ 、 C_{798} 、 $C_{798}H_2$ 、 C_{804} 、 $C_{804}H_2$ 、 C_{810} 、 $C_{810}H_2$ 、 C_{816} 、 $C_{816}H_2$ 、 C_{822} 、 $C_{822}H_2$ 、 C_{828} 、 $C_{828}H_2$ 、 C_{834} 、 $C_{834}H_2$ 、 C_{840} 、 $C_{840}H_2$ 、 C_{846} 、 $C_{846}H_2$ 、 C_{852} 、 $C_{852}H_2$ 、 C_{858} 、 $C_{858}H_2$ 、 C_{864} 、 $C_{864}H_2$ 、 C_{870} 、 $C_{870}H_2$ 、 C_{876} 、 $C_{876}H_2$ 、 C_{882} 、 $C_{882}H_2$ 、 C_{888} 、 $C_{888}H_2$ 、 C_{894} 、 $C_{894}H_2$ 、 C_{900} 、 $C_{900}H_2$ 、 C_{906} 、 $C_{906}H_2$ 、 C_{912} 、 $C_{912}H_2$ 、 C_{918} 、 $C_{918}H_2$ 、 C_{924} 、 $C_{924}H_2$ 、 C_{930} 、 $C_{930}H_2$ 、 C_{936} 、 $C_{936}H_2$ 、 C_{942} 、 $C_{942}H_2$ 、 C_{948} 、 $C_{948}H_2$ 、 C_{954} 、 $C_{954}H_2$ 、 C_{960} 、 $C_{960}H_2$ 、 C_{966} 、 $C_{966}H_2$ 、 C_{972} 、 $C_{972}H_2$ 、 C_{978} 、 $C_{978}H_2$ 、 C_{984} 、 $C_{984}H_2$ 、 C_{990} 、 $C_{990}H_2$ 、 C_{996} 、 $C_{996}H_2$ 、 C_{1000} 、 $C_{1000}H_2$ 、 C_{1006} 、 $C_{1006}H_2$ 、 C_{1012} 、 $C_{1012}H_2$ 、 C_{1018} 、 $C_{1018}H_2$ 、 C_{1024} 、 $C_{1024}H_2$ 、 C_{1030} 、 $C_{1030}H_2$ 、 C_{1036} 、 $C_{1036}H_2$ 、 C_{1042} 、 $C_{1042}H_2$ 、 C_{1048} 、 $C_{1048}H_2$ 、 C_{1054} 、 $C_{1054}H_2$ 、 C_{1060} 、 $C_{1060}H_2$ 、 C_{1066} 、 $C_{1066}H_2$ 、 C_{1072} 、 $C_{1072}H_2$ 、 C_{1078} 、 $C_{1078}H_2$ 、 C_{1084} 、 $C_{1084}H_2$ 、 C_{1090} 、 $C_{1090}H_2$ 、 C_{1096} 、 $C_{1096}H_2$ 、 C_{1102} 、 $C_{1102}H_2$ 、 C_{1108} 、 $C_{1108}H_2$ 、 C_{1114} 、 $C_{1114}H_2$ 、 C_{1120} 、 $C_{1120}H_2$ 、 C_{1126} 、 $C_{1126}H_2$ 、 C_{1132} 、 $C_{1132}H_2$ 、 C_{1138} 、 $C_{1138}H_2$ 、 C_{1144} 、 $C_{1144}H_2$ 、 C_{1150} 、 $C_{1150}H_2$ 、 C_{1156} 、 $C_{1156}H_2$ 、 C_{1162} 、 $C_{1162}H_2$ 、 C_{1168} 、 $C_{1168}H_2$ 、 C_{1174} 、 $C_{1174}H_2$ 、 C_{1180} 、 $C_{1180}H_2$ 、 C_{1186} 、 $C_{1186}H_2$ 、 C_{1192} 、 $C_{1192}H_2$ 、 C_{1198} 、 $C_{1198}H_2$ 、 C_{1204} 、 $C_{1204}H_2$ 、 C_{1210} 、 $C_{1210}H_2$ 、 C_{1216} 、 $C_{1216}H_2$ 、 C_{1222} 、 $C_{1222}H_2$ 、 C_{1228} 、 $C_{1228}H_2$ 、 C_{1234} 、 $C_{1234}H_2$ 、 C_{1240} 、 $C_{1240}H_2$ 、 C_{1246} 、 $C_{1246}H_2$ 、 C_{1252} 、 $C_{1252}H_2$ 、 C_{1258} 、 $C_{1258}H_2$ 、 C_{1264} 、 $C_{1264}H_2$ 、 C_{1270} 、 $C_{1270}H_2$ 、 C_{1276} 、 $C_{1276}H_2$ 、 C_{1282} 、 $C_{1282}H_2$ 、 C_{1288} 、 $C_{1288}H_2$ 、 C_{1294} 、 $C_{1294}H_2$ 、 C_{1300} 、 $C_{1300}H_2$ 、 C_{1306} 、 $C_{1306}H_2$ 、 C_{1312} 、 $C_{1312}H_2$ 、 C_{1318} 、 $C_{1318}H_2$ 、 C_{1324} 、 $C_{1324}H_2$ 、 C_{1330} 、 $C_{1330}H_2$ 、 C_{1336} 、 $C_{1336}H_2$ 、 C_{1342} 、 $C_{1342}H_2$ 、 C_{1348} 、 $C_{1348}H_2$ 、 C_{1354} 、 $C_{1354}H_2$ 、 C_{1360} 、 $C_{1360}H_2$ 、 C_{1366} 、 $C_{1366}H_2$ 、 C_{1372} 、 $C_{1372}H_2$ 、 C_{1378} 、 $C_{1378}H_2$ 、 C_{1384} 、 $C_{1384}H_2$ 、 C_{1390} 、 $C_{1390}H_2$ 、 C_{1396} 、 $C_{1396}H_2$ 、 C_{1402} 、 $C_{1402}H_2$ 、 C_{1408} 、 $C_{1408}H_2$ 、 C_{1414} 、 $C_{1414}H_2$ 、 C_{1420} 、 $C_{1420}H_2$ 、 C_{1426} 、 $C_{1426}H_2$ 、 C_{1432} 、 $C_{1432}H_2$ 、 C_{1438} 、 $C_{1438}H_2$ 、 C_{1444} 、 $C_{1444}H_2$ 、 C_{1450} 、 $C_{1450}H_2$ 、 C_{1456} 、 $C_{1456}H_2$ 、 C_{1462} 、 $C_{1462}H_2$ 、 C_{1468} 、 $C_{1468}H_2$ 、 C_{1474} 、 $C_{1474}H_2$ 、 C_{1480} 、 $C_{1480}H_2$ 、 C_{1486} 、 $C_{1486}H_2$ 、 C_{1492} 、 $C_{1492}H_2$ 、 C_{1498} 、 $C_{1498}H_2$ 、 C_{1504} 、 $C_{1504}H_2$ 、 C_{1510} 、 $C_{1510}H_2$ 、 C_{1516} 、 $C_{1516}H_2$ 、 C_{1522} 、 $C_{1522}H_2$ 、 C_{1528} 、 $C_{1528}H_2$ 、 C_{1534} 、 $C_{1534}H_2$ 、 C_{1540} 、 $C_{1540}H_2$ 、 C_{1546} 、 $C_{1546}H_2$ 、 C_{1552} 、 $C_{1552}H_2$ 、 C_{1558} 、 $C_{1558}H_2$ 、 C_{1564} 、 $C_{1564}H_2$ 、 C_{1570} 、 $C_{1570}H_2$ 、 C_{1576} 、 $C_{1576}H_2$ 、 C_{1582} 、 $C_{1582}H_2$ 、 C_{1588} 、 $C_{1588}H_2$ 、 C_{1594} 、 $C_{1594}H_2$ 、 C_{1600} 、 $C_{1600}H_2$ 、 C_{1606} 、 $C_{1606}H_2$ 、 C_{1612} 、 $C_{1612}H_2$ 、 C_{1618} 、 $C_{1618}H_2$ 、 C_{1624} 、 $C_{1624}H_2$ 、 C_{1630} 、 $C_{1630}H_2$ 、 C_{1636} 、 $C_{1636}H_2$ 、 C_{1642} 、 $C_{1642}H_2$ 、 C_{1648} 、 $C_{1648}H_2$ 、 C_{1654} 、 $C_{1654}H_2$ 、 C_{1660} 、 $C_{1660}H_2$ 、 C_{1666} 、 $C_{1666}H_2$ 、 C_{1672} 、 $C_{1672}H_2$ 、 C_{1678} 、 $C_{1678}H_2$ 、 C_{1684} 、 $C_{1684}H_2$ 、 C_{1690} 、 $C_{1690}H_2$ 、 C_{1696} 、 $C_{1696}H_2$ 、 C_{1702} 、 $C_{1702}H_2$ 、 C_{1708} 、 $C_{1708}H_2$ 、 C_{1714} 、 $C_{1714}H_2$ 、 C_{1720} 、 $C_{1720}H_2$ 、 C_{1726} 、 $C_{1726}H_2$ 、 C_{1732} 、 $C_{1732}H_2$ 、 C_{1738} 、 $C_{1738}H_2$ 、 C_{1744} 、 $C_{1744}H_2$ 、 C_{1750} 、 $C_{1750}H_2$ 、 C_{1756} 、 $C_{1756}H_2$ 、 C_{1762} 、 $C_{1762}H_2$ 、 C_{1768} 、 $C_{1768}H_2$ 、 C_{1774} 、 $C_{1774}H_2$ 、 C_{1780} 、 $C_{1780}H_2$ 、 C_{1786} 、 $C_{1786}H_2$ 、 C_{1792} 、 $C_{1792}H_2$ 、 C_{1798} 、 $C_{1798}H_2$ 、 C_{1804} 、 $C_{1804}H_2$ 、 C_{1810} 、 $C_{1810}H_2$ 、 C_{1816} 、 $C_{1816}H_2$ 、 C_{1822} 、 $C_{1822}H_2$ 、 C_{1828} 、 $C_{1828}H_2$ 、 C_{1834} 、 $C_{1834}H_2$ 、 C_{1840} 、 $C_{1840}H_2$ 、 C_{1846} 、 $C_{1846}H_2$ 、 C_{1852} 、 $C_{1852}H_2$ 、 C_{1858} 、 $C_{1858}H_2$ 、 C_{1864} 、 $C_{1864}H_2$ 、 C_{1870} 、 $C_{1870}H_2$ 、 C_{1876} 、 $C_{1876}H_2$ 、 C_{1882} 、 $C_{1882}H_2$ 、 C_{1888} 、 $C_{1888}H_2$ 、 C_{1894} 、 $C_{1894}H_2$ 、 C_{1900} 、 $C_{1900}H_2$ 、 C_{1906} 、 $C_{1906}H_2$ 、 C_{1912} 、 $C_{1912}H_2$ 、 C_{1918} 、 $C_{1918}H_2$ 、 C_{1924} 、 $C_{1924}H_2$ 、 C_{1930} 、 $C_{1930}H_2$ 、 C_{1936} 、 $C_{1936}H_2$ 、 C_{1942} 、 $C_{1942}H_2$ 、 C_{1948} 、 $C_{1948}H_2$ 、 C_{1954} 、 $C_{1954}H_2$ 、 C_{1960} 、 $C_{1960}H_2$ 、 C_{1966} 、 $C_{1966}H_2$ 、 C_{1972} 、 $C_{1972}H_2$ 、 C_{1978} 、 $C_{1978}H_2$ 、 C_{1984} 、 $C_{1984}H_2$ 、 C_{1990} 、 $C_{1990}H_2$ 、 C_{1996} 、 $C_{1996}H_2$ 、 C_{2000} 、 $C_{2000}H_2$ 、 C_{2006} 、 $C_{2006}H_2$ 、 C_{2012} 、 $C_{2012}H_2$ 、 C_{2018} 、 $C_{2018}H_2$ 、 C_{2024} 、 $C_{2024}H_2$ 、 C_{2030} 、 $C_{2030}H_2$ 、 C_{2036} 、 $C_{2036}H_2$ 、 C_{2042} 、 $C_{2042}H_2$ 、 C_{2048} 、 $C_{2048}H_2$ 、 C_{2054} 、 $C_{2054}H_2$ 、 C_{2060} 、 $C_{2060}H_2$ 、 C_{2066} 、 $C_{2066}H_2$ 、 C_{2072} 、 $C_{2072}H_2$ 、 C_{2078} 、 $C_{2078}H_2$ 、 C_{2084} 、 $C_{2084}H_2$ 、 C_{2090} 、 $C_{2090}H_2$ 、 C_{2096} 、 $C_{2096}H_2$ 、 C_{2102} 、 $C_{2102}H_2$ 、 C_{2108} 、 $C_{2108}H_2$ 、 C_{2114} 、 $C_{2114}H_2$ 、 C_{2120} 、 $C_{2120}H_2$ 、 C_{2126} 、 $C_{2126}H_2$ 、 C_{2132} 、 $C_{2132}H_2$ 、 C_{2138} 、 $C_{2138}H_2$ 、 C_{2144} 、 $C_{2144}H_2$ 、 C_{2150} 、 $C_{2150}H_2$ 、 C_{2156} 、 $C_{2156}H_2$ 、 C_{2162} 、 $C_{2162}H_2$ 、 C_{2168} 、 $C_{2168}H_2$ 、 C_{2174} 、 $C_{2174}H_2$ 、 C_{2180} 、 $C_{2180}H_2$ 、 C_{2186} 、 $C_{2186}H_2$ 、 C_{2192} 、 $C_{2192}H_2$ 、 C_{2198} 、 $C_{2198}H_2$ 、 C_{2204} 、 $C_{2204}H_2$ 、 C_{2210} 、 $C_{2210}H_2$ 、 C_{2216} 、 $C_{2216}H_2$ 、 C_{2222} 、 $C_{2222}H_2$ 、 C_{2228} 、 $C_{2228}H_2$ 、 C_{2234} 、 $C_{2234}H_2$ 、 C_{2240} 、 $C_{2240}H_2$ 、 C_{2246} 、 $C_{2246}H_2$ 、 C_{2252} 、 $C_{2252}H_2$ 、 C_{2258} 、 $C_{2258}H_2$ 、 C_{2264} 、 $C_{2264}H_2$ 、 C_{2270} 、 $C_{2270}H_2$ 、 C_{2276} 、 $C_{2276}H_2$ 、 C_{2282} 、 $C_{2282}H_2$ 、 C_{2288} 、 $C_{2288}H_2$ 、 C_{2294} 、 $C_{2294}H_2$ 、 C_{2300} 、 $C_{2300}H_2$ 、 C_{2306} 、 $C_{2306}H_2$ 、 C_{2312} 、 $C_{2312}H_2$ 、 C_{2318} 、 $C_{2318}H_2$ 、 C_{2324} 、 $C_{2324}H_2$ 、 C_{2330} 、 $C_{2330}H_2$ 、 C_{2336} 、 $C_{2336}H_2$ 、 C_{2342} 、 $C_{2342}H_2$ 、 C_{2348} 、 $C_{2348}H_2$ 、 C_{2354} 、 $C_{2354}H_2$ 、 C_{2360} 、 $C_{2360}H_2$ 、 C_{2366} 、 $C_{2366}H_2$ 、 C_{2372} 、 $C_{2372}H_2$ 、 C_{2378} 、 $C_{2378}H_2$ 、 C_{2384} 、 $C_{2384}H_2$ 、 C_{2390} 、 $C_{2390}H_2$ 、 C_{2396} 、 $C_{2396}H_2$ 、 C_{2402} 、 $C_{2402}H_2$ 、 C_{2408} 、 $C_{2408}H_2$ 、 C_{2414} 、 $C_{2414}H_2$ 、 C_{2420} 、 $C_{2420}H_2$ 、 C_{2426} 、 $C_{2426}H_2$ 、 C_{2432} 、 $C_{2432}H_2$ 、 C_{2438} 、 $C_{2438}H_2$ 、 C_{2444} 、 $C_{2444}H_2$ 、 C_{2450} 、 $C_{2450}H_2$ 、 C_{2456} 、 $C_{2456}H_2$ 、 C_{2462} 、 $C_{2462}H_2$ 、 C_{2468} 、 $C_{2468}H_2$ 、 C_{2474} 、 $C_{2474}H_2$ 、 C_{2480} 、 $C_{2480}H_2$ 、 C_{2486} 、 $C_{2486}H_2$ 、 C_{2492} 、 $C_{2492}H_2$ 、 C_{2498} 、 $C_{2498}H_2$ 、 C_{2504} 、 $C_{2504}H_2$ 、 C_{2510} 、 $C_{2510}H_2$ 、 C_{2516} 、

CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH
 -CO-O- (C₁₋₁₀, アルキルエーテル, C₆₋₁₀, アリール
 エーテル, C₇₋₁₀, アルキルアリールエーテル若しくは
 C₁₋₁₀, C₆₋₁₀, アリールエーテル, C₇₋₁₀, アルキルアリール
 エーテル若しくは C₇₋₁₀, アリールアルキルエーテル)
 , , , , -R₁ -NH-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-
 R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₁₀, アルキル
 エステル, C₇₋₁₀ は Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O-
 - (C₁₋₁₀, アルキルエステル, C₇₋₁₀, アリールエステル,
 C₈₋₁₀, アルキルアリールエステル若しくは C₈₋₁₀, アリール
 アルキルエステル) , , , , -R₁ -NH-CO-NH-
 10 (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₁₀, アルキルエーテル, C₆₋₁₀, アリールエー
 テル, C₇₋₁₀, アルキルアリールエーテル若しくは C₇₋₁₀, ア
 リールアルキルエーテル) , , , , -CO-NH- (R₂
 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O-, -R₁
 , -NH-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar)
 -NH-CO-O- (C₂₋₅₀ アルキルエステ
 ル, C₇₋₁₀, アリールエステル, C₈₋₁₀, アルキルアリール
 エステル若しくは C₈₋₁₀, アリールアルキルエステル)
 20 , , , , -R₁ -O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-
 R₂-Ar) -NH-CO-O-, -R₁ -O-CO-
 NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-
 NH- (C₁₋₁₀, アルキルアミド, C₇₋₁₀, アリールアミ
 ド, C₈₋₁₀, アルキルアリールアミド若しくは C₈₋₁₀, アリ
 ールアルキルアミド) , , , , 又は -R₁ -NH-CO-
 NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-
 NH- (C₁₋₁₀, アルキルアミド, C₇₋₁₀, アリールアミ
 ド, C₈₋₁₀, アルキルアリールアミド若しくは C₈₋₁₀, アリ
 ールアルキルアミド) , , , , であり, R, R₂, R₁,
 30 R₂ 及び R₂ のそれぞれは独立に C₁₋₁₀, アルキルであ
 り, そして Ar は各々独立にアリールであり, そして D
 は各々独立して -SH, -NHOH, -SO₂ H, -O
 SO₂ H, -CONH₂, -CO-NH-NH₂, -C
 H (NH₂) -COOH, -P (OH)₂, -PO (O
 H)₂, -O-PO (OH)₂, -O-PO (OH)-
 O-PO (OH)₂, -O-PO (O)-O-CH₂ C
 H₂ NH₂, -, -グリコシド, -O-CH₂ - (CHO
 H)₂, -CH₂ OH, -O-CH₂ - (CHOH)₂, -
 CHOH, -C₆ H₅ (OH)₂, -N⁺ HR, R₂ 又
 40 は -N⁺ HR, R₂, R₂ (式中, R, R₂, R₂ 及び R₂
 は各々独立して C₁₋₁₀, アルキルであり, Ar は各々独
 立してアリールである)であることを特徴とするもので
 ある。上記式で表される本発明に包含される誘導体の
 更に別の群は, E が各々独立して E₁ 又は E₂ であるこ
 とを特徴とするものである。X₁ は各々独立して -
 Y₁, -, -O-Y₁, -S-Y₁, -NH-Y₁, -CO
 -O-Y₁, -O-CO-Y₁, -CO-NH-Y₁,
 -CO-NY₁ Y₂, -, -NH-CO-Y₁, -SO₂-
 Y₁, -CHY₁ Y₂ 又は -NY₁ Y₂ であり, そして

B 及び D の各々独立して前記と同じ定義を有するのが好
 ましい。

【0015】本発明の別の態様は、下記式：

F(-E)₁, (OH)₁,

【式中、F はフレレンコアであり、

【0016】E は各々独立して E₁, E₂, E₃, E₄,
 又は E₅ であり、{ただし、E₁ は各々独立して Y₁,
 Y₂ -アミノ、(Y₁, Y₂ -アルキル) アミノ、
 Y₁, Y₂ -エチレンジアミノ、(ジヒドロキシメチ
 10 ル) アルキルアミノ、(X₁, X₂ -アリール) アミノ
 又は X₁, X₂ -アリールオキシであり、E₂ は各々独
 立して、Y₁, Y₂ -アルコキシ、(Y₁, Y₂ -アミ
 ノ) アルコキシ、(Y₁, Y₂, Y₃ -アリール) オキ
 シ、(ジヒドロキシアルキル) アリールオキシ、
 (Y₁, Y₂, Y₃ -アルキル) アミノ、(Y₁,
 Y₂, Y₃ -アリール) アミノ又はジヒドロキシアルキ
 ルアミノであり、E₃ は各々独立して、Y₁, Y₂, Y₃
 , -アルコキシ、(トリヒドロキシアルキル) アルコキ
 シ、(トリヒドロキシアルキル) アルキルアミノ、(ジ
 20 カルボキシアルキル) アミノ、(Y₁, Y₂, Y₃ -ア
 ルキル) チオ、(X₁, X₂ -アリール) チオ、
 (Y₁, Y₂ -アルキル) チオ、(ジヒドロキシアルキ
 ル) チオ、

【0017】Y₁, Y₂ -ジオキソアルキルであり、E
 , は各々独立して (グリコシジル) オキソヘテロアリ
 ール) アミノ、((グリコシジル) オキソアリール) ア
 ミノ、(X₁, X₂, X₃ -ヘテロアリール) アミノ、
 (X₁ -ジアリールケトン) アミノ、(X, X₁ -オキ
 ソアリール) アミノ、(X, X₁ -ジオキソアリール)
 30 アミノ、(Y₁ -アルキル, Y₂ -アルキルジオキソヘ
 テロアリール) アミノ、(Y₁ -アルキル, Y₂ -アル
 キルジオキソアリール) アミノ、(ジ (Y₁, Y₂ -メ
 チル) ジオキソヘテロアリール) アミノ、(ジ (Y₁,
 Y₂ -メチル) ジオキソアリール) アミノ、((グリコ
 シジル) ヘテロアリール) アミノ、((グリコシジル)
 アリール) アミノ、((カルボキシルアセチルアルキ
 ル) オキソヘテロアリール) アミノ、((カルボキシル
 アセチルアルキル) オキソアリール) アミノ、((イソ
 プロピルアミノヒドロキシアルコキシ) アリール) アミ
 ノ又は (X₁, X₂, X₃ -アルキルアリール) アミノ
 であり、そして

【0018】E₄ は各々独立して、(X₁, X₂, X₃,
 -ヘテロアリール) オキシ、(イソプロピルアミノヒド
 ロキシアルキル) アリールオキシ、(X₁, X₂, X₃,
 -オキソヘテロアリール) オキシ、(X₁, X₂, X₃,
 -オキソアリール) オキシ、(X₁, Y₁ -オキソヘテ
 ロアリール) オキシ、(X₁ -ジアリールケトン) オキ
 シ、(X, X₁ -オキソアリール) オキシ、(X₁, X₂,
 , -ジオキソアリール) オキシ、(Y₁, Y₂ -ジ-ア
 50 ミノジヒドロキシ) アルキル、(X₁, X₂ -ヘテロア

リール) チオ、((トリカルボキシアルキル) エチレンジアミノ) アルコキシ、(X_1 , X_2 -オキソアリール) チオ、(X_1 , X_2 -ジオキソアリール) チオ、(グリコシジルヘテロアリール) チオ、(グリコシジルアリール) チオ、 Y_1 -アルキル (チオカルボニル) チオ、 Y_1 , Y_2 -アルキル (チオカルボニル) チオ、 Y_1 , Y_2 , Y_3 -アルキル (チオカルボニル) チオ、(Y_1 , Y_2 -アミノチオカルボニル) チオ、(ピラノシル) チオ、システニル、チロシニル、(フェニルアライニル) アミノ、(ジカルボキシアルキル) チオ、(アミノアリール) $1-100$ アミノ又は(ピラノシル) アミノであり、

【0019】 (ここで、 X は各々独立してハロゲン化物であり、 X_1 及び X_2 は各々独立して $-H$ 、 $-Y_1$ 、 $-O-Y_1$ 、 $-S-Y_1$ 、 $-NH-Y_1$ 、 $-CO-O-Y_1$ 、 $-O-CO-Y_1$ 、 $-CO-NH-Y_1$ 、 $-CO-NY_1$ 、 Y_2 、 $-NH-CO-Y_1$ 、 $-SO_2-Y_1$ 、 $-CHY_1$ 、 Y_2 又は $-NY_1$ 、 Y_2 であり、

【0020】 X_3 は各々独立して、 $-Y_1$ 、 $-O-Y_1$ 、 $-S-Y_1$ 、 $-NH-Y_1$ 、 $-CO-O-Y_1$ 、 $-O-CO-Y_1$ 、 $-CO-NH-Y_1$ 、 $-CO-NY_1$ 、 Y_2 、 $-NH-CO-Y_1$ 、 $-SO_2-Y_1$ 、 $-CHY_1$ 、 Y_2 又は $-NY_1$ 、 Y_2 であり、そして Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は各々独立して $-B-Z$ である)

【0021】 —式中、 B は各々独立して、 $-R_1$ 、 $-O-[Si(CH_3)_2-O-]$ $1-100$ 、 C_{1-1000} アルキル、 C_{1-100} アリール、 C_{1-100} アルキルアリール、 C_{1-100} アリールアルキル、(C_{1-100} アルキルエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルチオエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールチオエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールチオエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアルキルチオエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルエステル) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールエステル) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールエステル) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアルキルエステル) $1-100$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエーテル) $1-100$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{1-100} アリールエーテル) $1-100$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルアリールエーテル) $1-100$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{1-100} アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルウレタン) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールウレタン) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールウレタン) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアルキルウレタン) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルウレア) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールウレア) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールウレア) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアルキルウレア) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアミド) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアミド) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールアミド) $1-100$ 、

(C_{1-100} アリールアルキルアミド) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキル無水物) $1-100$ 、(C_{1-100} アリール無水物) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリール無水物) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールアルキル無水物) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルカーボネート) $1-100$ 、(C_{1-100} アリールカーボネート) $1-100$ 、(C_{1-100} アルキルアリールカーボネート) $1-100$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエーテル、 C_{1-100} アリールエーテル、 C_{1-100} アルキルアリールエーテル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエステル、 C_{1-100} アリールエステル、 C_{1-100} アルキルアリールエステル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエステル) $1-100$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエーテル、 C_{1-100} アリールエーテル、 C_{1-100} アルキルアリールエーテル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、 $-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエステル、 C_{1-100} アリールエステル、 C_{1-100} アルキルアリールエステル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエステル) $1-100$ 、 $-R_2-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエーテル、 C_{1-100} アリールエーテル、 C_{1-100} アルキルアリールエーテル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエステル、 C_{1-100} アリールエステル、 C_{1-100} アルキルアリールエステル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエステル) $1-100$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエーテル、 C_{1-100} アリールエーテル、 C_{1-100} アルキルアリールエーテル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエーテル) $1-100$ 、 $-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルエステル、 C_{1-100} アリールエステル、 C_{1-100} アルキルアリールエステル若しくは C_{1-100} アリールアルキルエステル) $1-100$ 、 $-R_2-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_2 若しくは $Ar-R_2-Ar$) $-NH-CO-O-$ (C_{1-100} アルキルアミド、 C_{1-100} アリールアミド、 C_{1-100} アルキルアリールアミド若しくは C_{1-100} アリールアルキルアミド) $1-100$ 又は $-R_1-NH-CO-NH-$ (R_2 若しくは

10

20

30

40

50

$Ar-R_1-Ar)-NH-CO-NH-(C_{2-50}$ アルキルアミド、 C_{7-60} アリールアミド、 C_{8-70} アルキルアリールアミド若しくは C_{8-70} アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ であり、そして

【0022】Zは各々独立して $-C-D-$ (式中、Cは各々独立して $-R-$ 、 $-R-Ar-$ 、 $-Ar-R-$ 又は $-Ar-$ であり、そしてDは各々独立して、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHOH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-OSO_2H$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CO-NH-NH_2$ 、 $-CH(NH_2)-COOH$ 、 $-P(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-CH_2CH_2NH_2$ 、 $-グリコシド$ 、 $-OCH_2H_2$ 、 $-O-CH_2-(CHOH)_2$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-(CHOH)_2$ 、 $-CHOH$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-(OH)_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N^+HR_1R_2$ 、又は $-N^+HR_1R_2R_3$ である)である。——(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立して、 C_{1-30} アルキルであり、そしてArは各々独立してアリールである)、nは2~30であり、そしてmは1~20である]

【0023】で表される表されるポリヒドロキシ有機フレン誘導体に関する。上記式で表される本発明に包含される誘導体の一群は、Eが各々独立して E_1 、 E_2 、 E_3 又は E_4 であることを特徴とするものである。

【0024】上記式で表される本発明に包含される誘導体の他の群は、Eが各々独立して E_1 、 E_2 又は E_3 であることを特徴とする。 X_1 は各々独立して $-Y_1$ 、 $-O-Y_1$ 、 $-S-Y_1$ 、 $-NH-Y_1$ 、 $-CO-O-Y_1$ 、 $-O-CO-Y_1$ 、 $-CO-NH-Y_1$ 、 $-CO-NH-Y_2$ 、 $-NH-CO-Y_1$ 、 $-SO_2-Y_1$ 、 $-CHY_1$ 、 Y_2 又は $-NY_1$ 、 Y_2 であり、Bは各々独立して $-R_1$ 、 $-O-[Si(CH_3)_2-O-]$ $_{1-100}$ 、 C_{6-40} アリール、 C_{7-60} アルキルアリール、 C_{7-60} アリールアルキル、 $(C_{6-40}$ アリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-60}$ アルキルアリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-60}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-30}$ アルキルチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{6-40}$ アリールチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-60}$ アルキルアリールチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-60}$ アリールアルキルチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-50}$ アルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-60}$ アリールエステル) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-70}$ アルキルアリールエステル) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-70}$ アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{1-30} アルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{6-40} アリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{7-60} アルキルアリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R-CO-O-$ (C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{4-50}$ アルキルウレタン) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アリールウレタン) $_{1-100}$ 、 $(C_{10-80}$ アルキルアリールウレタン) $_{1-100}$ 、 $(C$

$_{10-80}$ アリールアルキルウレタン) $_{1-100}$ 、 $(C_{5-50}$ アルキルウレア) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アリールウレア) $_{1-100}$ 、 $(C_{10-80}$ アルキルアリールウレア) $_{1-100}$ 、 $(C_{10-80}$ アリールアルキルウレア) $_{1-100}$ 、 $(C_{2-50}$ アルキルアミド) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-60}$ アリールアミド) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-70}$ アルキルアリールアミド) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-70}$ アリールアルキルアミド) $_{1-100}$ 、 $(C_{3-30}$ アルキル無水物) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-50}$ アリール無水物) $_{1-100}$ 、 $(C_{9-60}$ アルキルアリール無水物) $_{1-100}$ 、 $(C_{9-60}$ アリールアルキル無水物) $_{1-100}$ 、 $(C_{2-30}$ アルキルカーボネート) $_{1-100}$ 、 $(C_{7-50}$ アリールカーボネート) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-60}$ アルキルアリールカーボネート) $_{1-100}$ 、 $(C_{8-60}$ アリールアルキルカーボネート) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-30}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{2-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-30}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{2-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-30}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{2-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-30}$ アルキルエーテル、 C_{6-40} アリールエーテル、 C_{7-60} アルキルアリールエーテル若しくは C_{7-60} アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-O-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{2-50}$ アルキルエステル、 C_{7-60} アリールエステル、 C_{8-70} アルキルアリールエステル若しくは C_{8-70} アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $-R_1-O-C$

31

O-NH- (R₁ 若しくは Ar-R₁-Ar) -NH-CO-O-, -R₁-O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-NH- (C₁₋₅₀ アルキルアミド、C₁₋₅₀ アリールアミド、C₈₋₇₀ アルキルアリールアミド若しくは C₈₋₇₀ アリールアルキルアミド) 1-100 又は -R₁-NH-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-NH- (C₁₋₅₀ アルキルアミド、C₁₋₅₀ アリールアミド、C₈₋₇₀ アルキルアリールアミド若しくは C₈₋₇₀ アリールアルキルアミド) 1-100 であり、そして D は各々独立して -SH、-NH OH、-SO₂ H、-OSO₂ H、-CONH₂、-C O-NH-NH₂、-CH (NH₂) -COOH、-P (OH)₂、-PO (OH)₂、-O-PO (OH)₂、-O-PO (OH)-O-PO (OH)₂、-O-PO (OH)-O-CH₂ CH₂ NH₂、-グリコシド、-O-CH₂ - (CHOH)₂ -CH₂ OH、-O-CH₂ - (CHOH)₂ -CHOH、-C₆ H₅ (OH)₂、-N' HR₁ R₂ 又は -N' HR₁ R₂ R₃ であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、及び R₁₃ は各々独立して C₁₋₅₀ アルキルであり、Ar は各々独立してアリールであることが好ましい。上記式で表される本発明に包含される誘導体の別の群は、E が各々独立して E₁、又は E₂ であることを特徴とするものである。X₁ は各々独立して -Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁ Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂ -Y₁、-CHY₁ Y₂ 又は -NY₁ Y₂ であり、そして B 及び D は各々独立して前記と同じ定義を有するのが好ましい。

[0025] また、式 F-(E)₂ で表されるポリ有機フレレン誘導体の製造方法も本発明の範囲内である。この方法は、可変性で (versatile) かつ反応性の中間体として作用するポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレン誘導体を得る工程と、上記中間体を求核性試薬と接触させてポリ有機フレレン誘導体とする工程を含んでいる。式 F-(E)₂ に於いて、F はフレレンコアであり、E は各々独立して E₁、E₂、E₃、E₄、E₅、又は E₆ であり (但し、E₁₋₅ は各々前記と同様に定義され、E₆ は各々独立して Y₁-アミノ、Y₁-アルコキシ又は Y₁-チオであり、X₁、X₂、及び X₃ は各々独立して、-H、-Y₁、-O-Y₁、-S-Y₁、-NH-Y₁、-CO-O-Y₁、-O-CO-Y₁、-CO-NH-Y₁、-CO-NY₁ Y₂、-NH-CO-Y₁、-SO₂ -Y₁、-CHY₁ Y₂ 又は -NY₁ Y₂ であり、Y₁、Y₂、及び Y₃ は各々独立して -H 又は -B-Z であり、B は各々独立して -R₁、-O-[Si (CH₃)₂ -O-] 1-100、C₁₋₂₀₀₀ アルキル、C₈₋₁₀₀ アリール、C₁₋₅₀ アルキルアリール、C₁₋₅₀ アリールアルキル、(C₁₋₅₀ アルキルエーテル) 1-100、(C₈₋₁₀₀ アリールエーテル) 1-100、(C

32

1-50 アルキルアリールエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルチオエーテル) 1-100、(C₈₋₁₀₀ アリールチオエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルアリールチオエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールアルキルチオエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルエステル) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールエステル) 1-100、(C₈₋₇₀ アルキルアリールエステル) 1-100、(C₈₋₇₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルエーテル) 1-100、-R-CO-O- (C₈₋₁₀₀ アリールエーテル) 1-100、-R-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルアリールエーテル) 1-100、-R-CO-O- (C₁₋₅₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルウレタン) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールウレタン) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルアリールウレタン) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールアルキルウレタン) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルウレア) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールウレア) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルアリールウレア) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールアルキルウレア) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルアミド) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールアミド) 1-100、(C₈₋₇₀ アルキルアリールアミド) 1-100、(C₈₋₇₀ アリールアルキルアミド) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキル無水物) 1-100、(C₈₋₅₀ アリール無水物) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルアリール無水物) 1-100、(C₈₋₅₀ アリールアルキル無水物) 1-100、(C₁₋₅₀ アルキルカーボネート) 1-100、(C₁₋₅₀ アリールカーボネート) 1-100、(C₈₋₅₀ アルキルアリールカーボネート) 1-100、(C₈₋₅₀ アリールアルキルカーボネート) 1-100、-R₁-O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルエーテル、C₈₋₁₀₀ アリールエーテル、C₁₋₅₀ アルキルアリールエーテル若しくは C₁₋₅₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、-R₁-O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルエステル、C₁₋₅₀ アリールエステル、C₈₋₇₀ アルキルアリールエステル若しくは C₈₋₇₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R₁-O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルエーテル、C₈₋₁₀₀ アリールエーテル、C₁₋₅₀ アルキルアリールエーテル若しくは C₁₋₅₀ アリールアルキルエーテル) 1-100、-CO-NH- (R₁ 若しくは Ar-R₁-Ar) -NH-CO-O-、-R₁-O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルエステル、C₁₋₅₀ アリールエステル、C₈₋₇₀ アルキルアリールエステル若しくは C₈₋₇₀ アリールアルキルエステル) 1-100、-R₁-O-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O-、-R₁-NH-CO-NH- (R₂ 若しくは Ar-R₂-Ar) -NH-CO-O- (C₁₋₅₀ アルキルエーテル、C₈₋₁₀₀ アリールエーテル、

C_{1-10} 、アルキルアリールエーテル若しくは C_{1-10} 、アリールアルキルエーテル) $1-10$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-(C_{1-10}$ 、アルキルエステル、 C_{1-10} 、アリールエステル、 C_{1-10} 、アルキルアリールエステル若しくは C_{1-10} 、アリールアルキルエステル) $1-10$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-O-(C_{1-10}$ 、アルキルエーテル、 C_{1-10} 、アリールエーテル、 C_{1-10} 、アルキルアリールエーテル若しくは C_{1-10} 、アリールアルキルエーテル) $1-10$ 、 $-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-O-$ 、 $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-O-(C_{1-10}$ 、アルキルエステル、 C_{1-10} 、アリールエステル、 C_{1-10} 、アルキルアリールエステル若しくは C_{1-10} 、アリールアルキルエステル) $1-10$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-O-O-$ 、 $-R_1-O-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-NH-(C_{1-10}$ 、アルキルアミド、 C_{1-10} 、アリールアミド、 C_{1-10} 、アルキルアリールアミド若しくは C_{1-10} 、アリールアルキルアミド) $1-10$ 、又は $-R_1-NH-CO-NH-(R_2$ 若しくは $Ar-R_2-Ar)-NH-CO-NH-(C_{1-10}$ 、アルキルアミド、 C_{1-10} 、アリールアミド、 C_{1-10} 、アルキルアリールアミド若しくは C_{1-10} 、アリールアルキルアミド) $1-10$ 、であり、Zは各々独立して $-C-D-$ (式中、Cは各々独立して $-R-$ 、 $-R-Ar-$ 、 $-Ar-R-$ 又は $-Ar-$ であり、そしてDは各々独立して $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHOH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-OSO_2H$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CO-NH-NH_2$ 、 $-CH(NH_2)-COOH$ 、 $-P(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(OH)-O-PO(OH)_2$ 、 $-O-PO(O-)-O-CH_2CH_2NH_2$ 、 $-グリコシド$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-(CHOH)_2-$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-(CHOH)_2-$ 、 $-CHOH$ 、 $-C_6H_4(OH)_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N^+HR$ 、 R 、又は $-N^+HR$ 、 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は各々独立して C_{1-10} 、アルキルであり、Arは各々独立してアリールであり、そしてnは1~30であり、そしてmは1~20である。

【0026】上記の方法は、更に、このようにして得られたポリ有機フレレン誘導体を加水分解することによって、ポリヒドロキシ有機フレレン誘導体を製造することまで延長することができる。

【0027】用語「アルキル」とは、1~30個の炭素原子を含有する直鎖又は3~30個の炭素原子を含有する分枝炭化水素鎖又は3~30個の炭素原子を含有する環式炭化水素基等を意味する。これらのアルキル基は、1個又は2個以上の二重結合又は三重結合を含むことが

でき、そして環式アルキル基は、1個又は2個以上の、ヘテロ原子、代表的には窒素、酸素若しくは硫黄を含むことができる。アルキル基として例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、アミル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ペンタデシル、イコシル、アリル、2-ブテニル、2-ペンテニル、3-ヘキセニル、4-デセニル、5-ノナデセニル、2-ブチニル、3-オクチニル、5-オクタデシニル(5-octadecnyl)、シクロプロピル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、ノルボルニル、イソボルニル、シクロベンチルメチル、シクロヘキシルメチル、1-又は2-シクロヘキシルエチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、シクロオクチニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、ピペリジニル、モルホリノ及びピロリジニル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】本明細書で使用される用語「アリール」は、 C_{6-10} 、芳香族環を指すものである。これらの分子成分は、縮合環であってもよく、また下記に定義されるようにアリール又はヘテロアリールと縮合していてもよい。縮合環は、共通の炭素-炭素結合を共有する環である。代表的には、アリール基としてフェニル、ナフチル、ピフェニル、インダゾリル、フェナントリル及びアントラシルが挙げられる。本明細書における用語「ヘテロアリール」は、上記の定義のような1個又は2個以上のヘテロ原子を含有する C_{6-10} 、芳香族環を意味する。これらの分子成分は縮合環であってもよい。ヘテロアリール基の例として、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、クマリニル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンズチアゾリル、ベンゾチエニル及びベンゾチアジアゾリルが挙げられる。

【0029】本明細書で使用される用語「ハロゲン化物」は、フルオロ、クロロ、ブロモ又はヨードとして定義される。本明細書において用語「ポリニトロフレレン」及び「ポリシクロ硫酸化フレレン」は、それぞれ式、 $F-(NO_2)_n$ 、及び $F-(SO_2)_n$ 、(式中、nは少なくとも2である)を有するものである。用語「求核性試薬」は、反応で電子を供与する電子富化種として定義される。ポリ有機フレレン誘導体の製造において使用することができる求核性試薬の例として、アミン、フェノール、アルコキシド、有機チオラート、カルボアニオン、有機アミドアニオン、チオール、アミノ酸及びチオールカルバメートアニオンが挙げられる。上記求核性試薬は、置換されていないかともよく又は他の官能基で置換されていてよいことを記載しておく。置換求核性試薬の例として、1, 4-ナフトキノニルアミン、チロシン、ジヒドロキシプロピルチオール等々が挙げられる。

例えば、ポリニトロフレレンは、求核性試薬であるジヒドロキシプロピルチオールと反応して、対応するポリ有機フレレン誘導体であるポリ（ジヒドロキシプロピルメルカプト）フレレンを生成することができる。下記の実施例 19 を参照のこと。用語「加水分解」とは、塩基性又は酸性条件下で、水分子が化合物の感受性の結合を攻撃し、そして切断することを意味する。塩基は、ポリヒドロキシ有機フレレン誘導体の製造のために本発明に於いて加水分解剤として一般的に使用されるものであり、本明細書においては水酸化ナトリウムが好ましい加水分解剤である。

【0030】上記分子成分の多くの構造を、以下、各々分子成分に続いて括弧内に示す。すなわち、アルキルエーテル（ $-R-O-$ ）、アリールエーテル（ $-Ar-O-$ ）、アルキルアリールエーテル（ $-R-Ar-O-$ ）、アリールアルキルエーテル（ $-Ar-R-O-$ ）、アルキルチオエーテル（ $-R-S-$ ）、アリールチオエーテル（ $-Ar-S-$ ）、アルキルアリールチオエーテル（ $-R-Ar-S-$ ）、アリールアルキルチオエーテル（ $-Ar-R-S-$ ）、アルキルエステル（ $-R-O-CO-$ 、 $-R-CO-O-$ 、 $-R_1-CO-O-R_2-O-CO-$ 又は $-R_1-O-CO-R_2-CO-O-$ ）、アリールエステル（ $-Ar-O-CO-$ 、 $-Ar-CO-O-$ 、 $-Ar_1-CO-O-Ar_2-O-CO-$ 又は $-Ar_1-O-CO-Ar_2-CO-O-$ ）、アルキルアリールエステル（ $-R-Ar-O-CO-$ 又は $-R-Ar-CO-O-$ ）、アリールアルキルエステル（ $-Ar-R-O-CO-$ 又は $-Ar-R-CO-O-$ ）、アルキルウレタン（ $-R_1-O-CO-NH-R_2-NH-CO-O-$ ）、アリールウレタン（ $-Ar_1-O-CO-NH-Ar_2-NH-CO-O-$ ）、アルキルアリールウレタン（ $-R_1-Ar-O-CO-NH-R_2-NH-CO-O-$ 、 $-R-Ar_1-O-CO-NH-Ar_2-NH-CO-O-$ 又は $-R_1-O-CO-NH-Ar-R_2-Ar-NH-CO-O-$ ）、アリールアルキルウレタン（ $-Ar-R_1-O-CO-NH-R_2-NH-CO-O-$ 、 $-Ar_1-R-O-CO-NH-Ar_2-NH-CO-O-$ 又は $-Ar_1-O-CO-NH-Ar_2-R-Ar_2-NH-CO-O-$ ）、アルキルウレア（ $-R_1-NH-CO-NH-R_2-NH-CO-NH-$ ）、アリールウレア（ $-Ar_1-NH-CO-NH-Ar_2-NH-CO-NH-$ ）、アルキルアリールウレア（ $-R_1-Ar-NH-CO-NH-R_2-NH-CO-NH-$ 、 $-R-Ar_1-NH-CO-NH-Ar_2-NH-CO-NH-$ 又は $-R_1-NH-CO-NH-Ar-R_2-Ar-NH-CO-NH-$ ）、アリールアルキルウレア（ $-Ar-R_1-NH-CO-NH-R_2-NH-CO-NH-$ 、 $-Ar_1-R-NH-CO-NH-Ar_2-NH-CO-NH-$ 又は $-Ar_1-NH-CO-NH-Ar_2-R-NH-CO-NH-$ ）

10

20

30

40

50

$Ar_1-NH-CO-NH-$ ）、アルキルアミド（ $-R-NH-CO-$ 、 $-R-CO-NH-$ 、 $-R_1-CO-NH-R_2-NH-CO-$ 又は $-R_1-NH-CO-R_2-CO-NH-$ ）、アリールアミド（ $-Ar-NH-CO-$ 、 $-Ar-CO-NH-$ 、 $-Ar_1-CO-NH-Ar_2-NH-CO-$ 又は $-Ar_1-NH-CO-Ar_2-CO-NH-$ ）、アルキルアリールアミド（ $-R-Ar-NH-CO-$ 、 $-R-CO-NH-Ar-NH-CO-$ 又は $-R-NH-CO-Ar-CO-NH-$ ）、アリールアルキルアミド（ $-Ar-R-NH-CO-$ 、 $-Ar-CO-NH-R-NH-CO-$ 又は $-Ar-NH-CO-R-CO-NH-$ ）、アルキル無水物（ $-R-CO-O-CO-$ ）、アリール無水物（ $-Ar-CO-O-CO-$ ）、アルキルアリール無水物（ $-R-Ar-CO-O-CO-$ 又は $-R-CO-O-CO-Ar-CO-O-CO-$ ）、アリールアルキル無水物（ $-Ar-R-CO-O-CO-$ 又は $-Ar-CO-O-CO-R-CO-O-CO-$ ）、アルキルカーボネート（ $-R-O-CO-O-$ ）、アリールカーボネート（ $-Ar-O-CO-O-$ ）、アルキルアリールカーボネート（ $-R-Ar-O-CO-O-$ 又は $-R-O-CO-O-Ar-O-CO-O-$ ）及びアリールアルキルカーボネート（ $-Ar-R-O-CO-O-$ 又は $-Ar-O-CO-O-R-O-CO-O-$ ）を列挙する。 Ar へのジ置換の位置は、パラ、メタ又はオルト位のいずれもあってよいことを記載しておく。

【0031】本明細書に記載されたポリニトロフレレン、 $F-(NO_2)$ 。又はポリシクロ硫酸化フレレン、 $F-(SO_4)$ 。を、（下記実施例に示されるように）種々のポリ有機フレレン誘導体の製造用の中間体として使用することができる。これらの中間体を使用することによって、穏和な条件下で速い速度で反応を進行させることが可能になる。ポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレンから合成されたこれらのフレレン誘導体は、次いで、フレングラフト化ポリマーを製造するために使用することができる。米国特許第 5,635,581 号を参照のこと。ポリマーの出発物質として作用することに加えて、これらの誘導体は、有用なフリーラジカルスカベンジャーであることも示されている。米国特許第 5,648,523 号を参照のこと。本発明の他の特徴及び利点は、好ましい態様の下記の記載及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【0032】

【発明の実施の形態】本明細書に記載したポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレンからのポリ有機フレレン誘導体の幾つかを合成するための種々の方法を以下に記載する。本発明に於いて反応性中間体として作用するポリニトロフレレン誘導体 $F-(NO_2)$ 。は、下記の方法のうちの一つによって製造することができる。

【0033】a) $F-(NO_2)$ 。を製造するための方

法には、フレレン、Fを、亜硝酸ナトリウム、 NaNO 、及び濃 HNO_3 から発生する二酸化窒素ラジカル、 $\text{NO}_2 \cdot$ と反応させることが含まれている。Chiang等、Tetrahedron、1996年、52(14)、4963頁を参照のこと。F- (NO_2) の構造は、少なくとも4個のニトロ基を含有することを特徴としている。

【0034】b) nが4であるF- (NO_2) は、また、フレレンを二硫化炭素溶液中で四酸化二窒素、 N_2O_4 と反応させることから製造することができる。Cataldo等、Fullerene Sci. & Technol.、1997年、5(1)、25 10 7頁を参照のこと。

【0035】c) F- (NO_2) nの更に他の製造方法は、フレレンを、 H_2SO_4 水溶液中で NaNO_2 と FeSO_4 との混合物から発生する二酸化窒素ガスと反応させることによって行うことができる。Sarkar等、J. Chem. Soc., Chem. Commun.、1994年、275を参照のこと。

【0036】d) F- (NO_2) の更に他の製造方法は、フレレンを発煙硝酸と反応させることによって行うことができる。Hamwi等、Fullerene Sci. & Technol.、1996年、4(5)、835頁を参照のこと。本発明で有効な中間体として使用することができるポリシクロ硫酸化フレレン誘導体、F- (SO_3) は、酸化剤（例えば、 P_2O_5 、 V_2O_5 又は SeO_2 ）の存在下で、フレレンを生発煙硫酸と反応させることによって製造することができる。生成物の構造は、少なくとも4個のシクロ硫酸化単位からなることを特徴としている。

【0037】ポリ有機フレレン誘導体、F- (E) は、一般的に、F- (NO_2) 又はF- (SO_3) を、求核性試薬、E-H（例えば、第一級及び第二級有機アミノ化合物、アルコキシド、有機チオラート、有機フェノール化合物、カルボアニオン、有機アミドアニオン、チオカルバメートイオン等々）と、テトラヒドロフランのような非反応性溶媒中で反応させることによって合成することができる。置換反応を受けるために十分な強度のものであるE-Hの求核性アニオンを製造するために、反応によっては塩基が必要となることがあり得る（下記の実施例を参照）。このような塩基の若干の例として、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデク-7-エン（DBU）、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン（DBU）及びリチウムジイソプロピルアミン（LDA）が挙げられる。

【0038】また、F- (E) は、F- (NO_2) 又はF- (SO_3) を、E-Hをトリエチルホウ水素化リチウム（スーパーハイドライド（Super-Hydride）（登録商標））と、テトラヒドロフラン又はその他の非反応性溶媒中で反応させることによって発生するE-Hのリチウム塩と反応させることによって製造することができる。E-Hのリチウム塩の例として、リチウム有機アミノ化合物、リチウム有機チオラート、リチウム有機

フェノールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】上記の反応からのポリ有機フレレン誘導体、F- (E) を更に加水分解剤と反応させて、ポリヒドロキシ有機フレレン誘導体、F- (E) 、 (OH) を生じさせることができる。例えば、水酸化ナトリウムは、本明細書に於いて有効な加水分解剤であり、水酸化テトラブチルアンモニウムをここで相間移動剤として使用することができる。各用語で使用した記号nは、本明細書で他の用語に使用した同じ記号と同じ数を有する必要はない。

【0040】

【実施例】更に苦勞することなく、当業者は、本明細書の記載に基づいて、本発明をその最大の範囲まで利用できると信じられる。従って、下記の特別の実施例は、単に例示を構成するものであり、如何なる方法に於いても開示の残りを限定するものではない。特許を含む本明細書に引用した全ての刊行物を、その全部を参照することによって本明細書に含める。

【0041】＜実施例1＞

ポリニトロフレレン、 $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)$ の製造
二つ口反応フラスコA（50 mL）に、一方の口に止めコックを有する垂直滴下漏斗を取り付け、他方の口に連結ガスバブリングチューブを取り付けた。ガスバブリングチューブに乾燥チューブ（ CaCl_2 ）を取り付け、第二の二つ口反応フラスコBの中に挿入した。フラスコBの他の口には、水酸化ナトリウム水溶液（2 N）を含有するトラッピングフラスコの中に伸ばしたバブリングチューブを取り付けた。アルカリ性溶液からの水分の逆流を最少化するために、乾燥チューブ（ CaCl_2 ）を、フラスコBとトラッピングフラスコとの間に取り付けた。安定した不活性ガス（ N_2 ）流を、滴下漏斗の頂部から出発して、反応フラスコA及びBを順次通過させて、トラッピングフラスコ中のアルカリ性溶液中に流した。滴下漏斗及び反応フラスコAに、それぞれ濃 HNO_3 （10 mL）及び銅粉末（10 g）を入れた。反応フラスコBの中に、ベンゼン（50 mL、Naにより乾燥した）中の[60]フレレン（500 mg）の溶液を入れた。フラスコB中のC60溶液を通る不活性ガスバブリングを、1分間当たり5 mLの流速に調節した。このフレレン溶液を、反応の前に少なくとも5分間脱酸素した。次いで、濃 HNO_3 溶液を、フラスコA中の亜硝酸ナトリウム固体の中に滴下した。濃 HNO_3 と NaNO_2 とが接触すると直ちに、褐色の煙霧が生じた。これは N_2 の安定した流れによって運ばれ、フラスコBの中の C_{60} 溶液を通してバブリングされた。15分間の反応の間で、紫色のC60の溶液は次第に橙赤色に変化した。この混合物を周囲温度で更に2時間攪拌して、懸濁した固体を含有する暗赤褐色溶液を得た。反応終了時、 N_2 バブリングによって、過剰の二酸化窒素（ NO_2 ）を除

去し、トラッピング溶液中で分解させた。次いで、減圧で生成物溶液からベンゼンを蒸発させて、暗褐色固体を得た。この固体を無水 n -ヘキサン中に懸濁させ、遠心分離技術によって n -ヘキサン溶液から分離し、真空下 40°C で乾燥して、ポリニトロフレレン誘導体、 $\text{C}_{6n}(\text{NO}_2)_m$ ($n=\text{平均で}4\sim6$) の褐色固体 (650mg) を得た。IR ν_{max} (KBr) 1572 [s, ν_{as} (N-O)], 1328 [s, ν_{s} (N-O)], 1085 , 1038 , 973 , 815 (δ), 760 , 733 , 696 , 545 及び 466 cm^{-1} 。この生成物は、THF、DMF、 CH_2Cl_2 、 CH_3OH 及び DMSO のような普通の有機溶媒中で、かなりの溶解度を示す。

【0042】＜実施例2＞

ポリシクロ硫酸化フレレン、 $\text{C}_{6n}(\text{SO}_3)_m$ の合成 C_{6n} (80%) 及び C_{7n} (20%) のフレレン混合物 (1.0g)、酸化剤及び発煙硫酸 (15mL) を入れた反応フラスコ (50mL) を、 $55\sim60^{\circ}\text{C}$ で N_2 下で $5\text{分}\sim3\text{時間}$ 攪拌して、橙色懸濁物を含有する明褐色溶液を得た。この酸化剤は、 P_2O_5 (6.0g)、 V_2O_5 (150mg) 又は SeO_2 (700mg) から選択することができる。得られた混合物を冷たい氷水 (200mL) の中に滴下して、生成物を沈殿させた。この沈殿物を遠心分離技術によって水溶液から分離した。次いで、これを冷たい氷水で 2 回、洗浄し、遠心分離し、真空下 40°C で乾燥して、ポリシクロ硫酸化フレレン、 $\text{C}_{6n}(\text{SO}_3)_m$ の褐色固体 (1.4g) を得た。 $\text{C}_{6n}(\text{SO}_3)_m$ の物理的性質は、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 2920 (br), 2400 (br), 1706 (w), 1654 (w), 1598 (w), 1427 (s), 1229 (s), 1168 , 1046 , 1002 (s), 981 , 953 (s), 855 , 826 (s), 783 , 641 , 530 , 485 (w) 及び 411 (w) cm^{-1} ; ^{13}C NMR (DMF- d_7 , ピーク中心) δ 148.0 , 77.0 , 71.0 ; ^1H NMR (DMF- d_7 , ピーク中心) δ 14.6 (w, 部分加水分解生成物の OSO_3H)。

【0043】＜実施例3＞

ポリアミノフレレン、 $\text{C}_{6n}(\text{NH}_2)_m$ の合成——方法1
磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 $\text{C}_{6n}(\text{NO}_2)_m$ (500mg) 及びテトラヒドロフラン (40mL) を入れた。この溶液を、冷トラップにドライアイス/アセトンを充填して、 NH_3 ガスの流れ ($5\text{mL}/\text{分}$) で、周囲温度で 2時間 ゆっくりバブリングした。反応終了時、得られた溶液にメタノール (60mL) を添加して、褐色固体を沈殿させた。この固体沈殿物を遠心分離技術によって単離した。次いで、

これをメタノール (各回 20mL) で 2 回洗浄し、真空下 40°C で乾燥して、対応するポリアミノフレレン誘導体、 $\text{C}_{6n}(\text{NH}_2)_m$ ($m\geq n$) の褐色固体を得た。置換基の数の増加は、ポリアミノ化フレレンに NH_2 が更に求核性付加したためである。ポリアミノフレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3400 (s, NH_2), 3246 (s), 1625 , 1556 , 1387 , 1347 , 1271 , 1058 , 742 及び 545 cm^{-1} 。

【0044】＜実施例4＞

ポリアミノフレレン、 $\text{C}_{6n}(\text{NH}_2)_m$ の合成——方法2

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 $\text{C}_{6n}(\text{NO}_2)_m$ (500mg) 及びテトラヒドロフラン (30mL) を入れた。この溶液に NaNH_2 (400mg) を添加し、周囲温度で 3時間 攪拌した。反応終了時、得られた溶液にメタノール (60mL) を添加して、褐色固体を沈殿させた。この固体沈殿物を遠心分離技術によって単離した。次いで、これをメタノール (各回 20mL) で 2 回洗浄し、真空下 40°C で乾燥して、対応するポリアミノフレレン誘導体、 $\text{C}_{6n}(\text{NH}_2)_m$ ($m\geq n$) の褐色固体を得た。置換基の数の増加は、ポリアミノ化フレレンに NH_2 が更に求核性付加したためである。ポリアミノフレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3388 (s, NH_2), 3269 (s), 1637 , 1557 , 1381 , 1346 , 1271 , 1060 , 669 及び 538 cm^{-1} 。

【0045】＜実施例5＞

ポリアミノフレレンの合成——方法3

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコA (100mL) に、隔膜を取り付け、 N_2 でバージした。これに、 $\text{C}_{6n}(\text{NO}_2)_m$ (500mg) 及びテトラヒドロフラン (30mL) を入れた。別の反応フラスコB内で、ベンズアミド (ハロゲン化フレレンのハロゲン基の 1.1 当量) を、テトラヒドロフラン (20mL 、 Na 上で蒸留した) 中の水素化ナトリウム (ベンズアミドの 1.1 当量) と周囲温度で反応させて、直ちにベンズアミドナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNa}$) の対応する溶液を得た。この溶液を、 0°C で反応フラスコAの中に滴下し、混合物をこの温度で更に 3時間 攪拌した。反応終了時、全ての溶媒を真空下得られた溶液から除去して、褐色固体を得た。この固体を NaOH の水溶液 (15mL 、 3N) の中に移し、混合物を 90°C で 16時間 攪拌し、加熱した。これを周囲温度まで冷却し、メタノール (60mL) を添加して、暗褐色固体を沈殿させた。この固体沈殿物を遠心分離技術によって単離した。次いで、これをメタノール (各回 20mL) で 2 回洗浄し、真空下 40°C で乾燥して、対応するポリアミノフレレン誘導体、

C₆。(NH₂)。の褐色固体を得た。

【0046】＜実施例6＞

ポリアミノフレレン、C₆。(NH₂)。の合成——方法4

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、C₆。(SO₂)。(500mg)及びテトラヒドロフラン(40mL)を入れた。この溶液を、冷トラップにドライアイス/アセトンを充填して、NH₃ガスの流れ(5mL/分)で、周囲温度で2時間ゆっくりバブリングした。反応終了時、得られた溶液にメタノール(60mL)を添加して、褐色固体を沈殿させた。この固体沈殿物を遠心分離技術によって単離した。次いで、これをメタノール(各回20mL)で2回洗浄し、真空下40℃で乾燥して、対応するポリアミノフレレン誘導体、C₆。(NH₂)。(m≥n)の褐色固体を得た。ポリアミノフレレンの物理的データは、下記の通りである。IRνmax(KBr)3400(s, NH₂), 3246(s), 1625, 1556, 1387, 1347, 1271, 1058, 742及び545cm⁻¹。

【0047】＜実施例7＞

ポリ(ジエタノールアミノ)フレレン、C₆。[-N(CH₂CH₂OH)₂]_nの合成 磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、C₆。(NO₂)。(500mg)及びアセトン(30mL)を入れた。この溶液に、アセトン(30mL)中のジエタノールアミン(蒸留した、900mg)を添加し、周囲温度で12時間攪拌した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、アセトン及びテトラヒドロフランで洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ(ジエタノールアミノ)フレレン(535mg)を得た。ポリ(ジエタノールアミノ)フレレンの物理的データは、下記の通りである。IRνmax(KBr)3374(s, OH), 2933(C-H), 1650, 1565, 1453, 1387, 1268, 1070, 669及び538cm⁻¹。¹H NMR(300MHz, DMSO-d₆)δ 3.0(三重項, CH₂), 3.32(OH), 3.63(三重項, CH₂)及び4.56。

【0048】＜実施例8＞

ポリ(ジエタノールアミノ)フレレン、C₆。[-N(CH₂CH₂OH)₂]_nの合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、C₆。(SO₂)。(500mg)及びテトラヒドロフラン(30mL)を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン(30mL)中のジエタノールアミン(蒸留した、900mg)を添加し、周囲温度で5時間攪拌した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によ

って分離し、アセトンで洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ(ジエタノールアミノ)フレレン(520mg)を得た。ポリ(ジエタノールアミノ)フレレンの物理的データは、下記の通りである。IRνmax(KBr)3374(s, OH), 2933(C-H), 1650, 1565, 1453, 1387, 1268, 1070, 669及び538cm⁻¹。¹H NMR(300MHz, DMSO-d₆)δ 3.0(三重項, CH₂), 3.32(OH), 3.63(三重項, CH₂)及び4.56。

【0049】＜実施例9＞ ポリ(ヒドロキシエトキシエチルアミノ)フレレン、C₆。(-NHCH₂CH₂OH)_nの合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、C₆。(NO₂)。(500mg)及びテトラヒドロフラン(30mL)を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン(30mL)中のトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン(900mg)を添加し、周囲温度で16時間攪拌した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、テトラヒドロフラン及びアセトン洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ(ヒドロキシエトキシエチルアミノ)フレレン(490mg)を得た。ポリ(ヒドロキシエトキシエチルアミノ)フレレンの物理的データは、下記の通りである。IRνmax(KBr)3381(s, OH), 2933(C-H), 2868(C-H), 1644, 1565, 1453, 1354, 1242, 1117(s), 1065(s)及び531cm⁻¹。¹H NMR(300MHz, DMSO-d₆)δ 2.9(m, CH₂), 3.32(OH)及び3.62(m, CH₂)。

【0050】＜実施例10＞

ポリ[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]フレレン、C₆。[-NHC(CH₂OH)₃]_nの合成 磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、C₆。(NO₂)。(500mg)及びテトラヒドロフラン(30mL)を入れた。この溶液に、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン(900mg)を添加し、周囲温度で24時間攪拌した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、テトラヒドロフラン及びアセトンで洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]フレレン(570mg)を得、これはジメチルホルムアミドに可溶性である。ポリ[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]フレレンの物理的データは、下記の通りである。IRνmax(KBr)3400(s, OH), 2935(C-H), 28

70 (C-H), 1640, 1565, 1454, 1354, 1067 (s) 及び 582 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6) δ 2.91 (CH, O) 及び 3.75 (OH).

【0051】＜実施例11＞

ポリ (ジスクシニルオキシエチルアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]$ の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、無水コハク酸 (250mg)、 p -トルエンスルホン酸 (5mg) 及びベンゼン (25mL) を入れた。この混合物に、ポリ (ジエタノールアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$, (200mg) を添加し、75℃で2時間攪拌した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、熱ベンゼン洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ (ジスクシニルオキシエチルアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]$, (210mg) を得た。ポリ (ジスクシニルオキシエチルアミノ) フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3420 (s), 2933 (C-H), 2644, 2545 (CO₂H), 1729 (s, C=O), 1637, 1413, 1308, 1209, 1170, 1078, 1012, 913, 801, 689, 637 及び 564 cm^{-1} .

【0052】＜実施例12＞

ポリ (p -メチルフェニルアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_{10} , (NO₂)₂, (400mg) 及びテトラヒドロフラン (30mL) を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン (10mL) 中の4-メチルアニリン (500mg) を添加し、超音波処理条件下で、周囲温度で25分間処理した。反応終了時、溶液中の全ての溶媒を真空下除去した。得られた半固体をベンゼン中に再溶解し、ヘキサンから沈殿させ、そしてヘキサンで洗浄した。この褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ (p -メチルフェニルアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$, (450mg) を得、これはベンゼンに可溶性である。ポリ (p -メチルフェニルアミノ) フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3347, 3381 (s), 3039 (C-H), 1604 (s), 1565, 1499 (s), 1380, 1341, 1308, 1249, 1117, 1058, 1031, 755 (s), 696 (s) 及び 505 cm^{-1} .

【0053】＜実施例13＞

ポリ (N-フェニル-1, 4-フェニレンジアミノ) フレレン, C_{60} $[-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5]_n$ の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_{60} , (NO₂)₂, (400mg) 及びテトラヒドロフラン (30mL) を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン (10mL) 中のN-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン (500mg, NH₂, C₆H₄, NHC₆H₅) を添加し、超音波処理条件下で、周囲温度で25分間処理した。反応終了時、得られた沈殿物を濾過によって分離し、塩化メチレンで洗浄を繰り返した。この固体をジメチルホルムアミド中に再溶解し、アセトン及びヘキサンの混合物から沈殿させ、そしてアセトンで洗浄した。次いで、この明緑色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ (N-フェニル-1, 4-フェニレンジアミノ) フレレン, C_{60} , $[-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5]$, (380mg) を得た。ポリ (N-フェニル-1, 4-フェニレンジアミノ) フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3394 (N-H), 3045, 2914, 1598, 1571 (s), 1512 (s), 1495 (s), 1453 (w), 1328 (s), 1249 (w), 1170, 1117, 1071, 808, 748, 689 及び 498 cm^{-1} .

【0054】＜実施例14＞

ポリ (フェニルアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{NHC}_6\text{H}_5]$ の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_{10} , (NO₂)₂, 又は C_{10} , (SO₄)₂, (400mg) 及びテトラヒドロフラン (30mL) を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン (10mL) 中のアニリン又はリチウムアルミニウムアニリニド (LiAl (HN-C₆H₅)) (500mg) を添加し、超音波処理条件下で、周囲温度で25分間処理した。反応終了時、溶液中の全ての溶媒を真空下除去した。得られた半固体をベンゼン中に再溶解し、ヘキサンから沈殿させ、そしてヘキサンで洗浄した。この褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ (フェニルアミノ) フレレン, C_{10} , $[-\text{NHC}_6\text{H}_5]$, (445mg) を得、これはベンゼンに可溶性である。ポリ (フェニルアミノ) フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3447, 3381, 3039, 1604 (s), 1565, 1499 (s), 1380, 1341, 1308, 1249, 1117, 1058, 1032, 894, 755 (s), 696 (s), 545 及び 505 cm^{-1} .

【0055】＜実施例15＞

ポリ [N, N'-ビス (4'-アミノフェニル) -1,

4-キノネンジイミノ] フレレン、 C_{10} 、 $[-NH-C_6H_4-N=C_6H_4=N-C_6H_4-NH_2]$ の合成
 磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_{10} 、 (NO_2) 、(400 mg) 及びテトラヒドロフラン (30 mL) を入れた。この溶液に、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデケ-7-エン (DBU; 500 mg) を含有する又は含有しない、テトラヒドロフラン (10 mL) 中の N, N'-ビス (4'-アミノフェニル) -1, 4-キノネンジイミン (500 mg、 $NH_2-C_6H_4-N=C_6H_4=N-C_6H_4-NH_2$) を添加し、超音波処理条件下で、周囲温度で 25 分間処理した。反応終了時、得られた沈殿物を濾過によって分離し、塩化メチレン洗浄を繰り返した。この固体をジメチルホルムアミド中に再溶解し、アセトン及びヘキサンとの混合物から沈殿させ、そしてアセトンで洗浄した。次いで、この暗緑色固体を、真空下 40℃ で乾燥して、対応するポリ [N, N'-ビス (4'-アミノフェニル) -1, 4-キノネンジイミノ] フレレン、 C_{10} 、 $[-NH-C_6H_4-N=C_6H_4=N-C_6H_4-NH_2]$ 、(380 mg) を得た。ポリ [N, N'-ビス (4'-アミノフェニル) -1, 4-キノネンジイミノ] フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3434, 2927 (C-H), 2872, 1604 (s), 1591 (s), 1501 (s), 1341 (s), 1150 (s), 1047, 834, 732, 552 及び 464 cm^{-1} 。

[0056] <実施例 16>

C_{10} の 4-アミノベンジルホスホン酸誘導体、 C_{10} 、 $[-NHC_6H_4CH_2P(=O)(OH)_2]$ の合成
 磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (25 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_{10} 、 (NO_2) 、(100 mg) 及びテトラヒドロフラン (15 mL) を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン (5 mL) 中の 4-アミノベンジルホスホン酸 (150 mg) を添加し、超音波処理条件下で、周囲温度で 30 分間処理した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、テトラヒドロフラン及びアセトンで洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下 40℃ で乾燥して、対応する C_{10} の 4-アミノベンジルホスホン酸誘導体、 C_{10} 、 $[-NHC_6H_4CH_2P(=O)(OH)_2]$ 、(95 mg) 及び 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデケ-7-エン (DBU, 400 mg) を得た。

[0057] <実施例 17>

C_{10} の アミノ酸誘導体、ポリ (L-チロシン化) フレレン、 C_{10} 、 $[-OC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H]$ の合成

丸底反応フラスコ中の、テトラヒドロフラン (50 mL) 中の C_{10} 、 (NO_2) 、(300 mg) の溶液に、L

-チロシン (500 mg、微細に分割した) 及び 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデケ-7-エン (DBU, 600 mg) を添加した。この混合物を 45℃ で 16 時間攪拌して、暗赤褐色固体懸濁液を得た。溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド及びアセトンで順番に洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下 40℃ で乾燥して、対応するポリ (L-チロシン化) フレレン、 C_{10} 、 $[-OC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H]$ 、(410 mg) を得た。ポリ (L-チロシン化) フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3415 (s), 3200, 2900 (C-H), 2580 (br, CO_2H), 1592 (s), 1580, 1557, 1473, 1400, 1384, 1326, 1300, 1202, 1070 (br, s), 814, 785, 703, 635, 587 及び 514 cm^{-1} 。

[0058] <実施例 18>

C_{10} の 2-ヒドロキシメチルフェノール誘導体、 C_{10} 、 $[-OC_6H_4CH_2OH]$ の合成
 丸底反応フラスコ中の、テトラヒドロフラン (50 mL) 中の C_{10} 、 (NO_2) 、(300 mg) の溶液に、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデケ-7-エン (DBU, 400 mg) を含有するか又は含有しない 2-ヒドロキシメチルフェノール (1.0 g) を添加した。この混合物を 50℃ で 1.5 時間攪拌して、暗赤褐色固体懸濁液を得た。溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、水で洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下 40℃ で乾燥して、対応するフレレンの 2-ヒドロキシメチルフェノール誘導体、 C_{10} 、 $[-OC_6H_4CH_2OH]$ 、(410 mg) を得た。この生成物は、テトラヒドロフラン中に可溶性である。フレレンの 2-ヒドロキシメチルフェノール誘導体の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3375 (s, broad), 2928 (C-H), 1649, 1611, 1593, 1500, 1455, 1382, 1228, 1057 (s), 843, 753 及び 526 cm^{-1} 。

[0059] <実施例 19>

ポリ (2, 3-ジヒドロキシプロピルメルカプト) フレレン、 C_{10} 、 $[-SCH_2CH(OH)CH_2OH]$ の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_{10} 、 (NO_2) 、(350 mg) 及びテトラヒドロフラン (20 mL) を入れた。この溶液に、塩化メチレン (20 mL) 中の、2, 3-ジヒドロキシプロピルチオール (500 mg)、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデケ-7-エン (DBU, 500 mg) 及びトリエチルアミン (1 g) を添加し、60℃ で 10 時

間攪拌した。反応終了時、溶液中の全ての溶媒を真空で除去して、ゴム状生成物を得た。得られた半固体を酢酸エチル中に懸濁させて、褐色固体を得、これを酢酸エチルで洗浄した。この褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ(2, 3-ジヒドロキシプロピルメルカプト)フレレン、 C_n 。[$-SCH_2CH(OH)CH_2OH$]。 (315mg)を得た。ポリ(2, 3-ジヒドロキシプロピルメルカプト)フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3400 (s, OH), 2920 (C-H), 2868 (C-H), 1621, 1400, 1157, 1046, 1025, 652, 574及び511 cm^{-1} 。

[0060] <実施例20>

フレレンのメルカプトコハク酸誘導体、 C_n 。[$-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H$]。の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_n 。(NO₂)。 (400mg)、トリエチルアミン(1g)及びテトラヒドロフラン(25mL)を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中の2-メルカプトコハク酸(550mg)及び1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン(DBU, 600mg)を添加し、60℃で10時間攪拌した。反応終了時、溶液中の懸濁固体を遠心分離技術によって分離し、テトラヒドロフランで洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するフレレンのメルカプトコハク酸誘導体、 C_n 。[$-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H$]。 (405mg)を得た。この化合物の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3425 (s, OH), 2910 (C-H), 2608-2534 (CO₂H), 1700 (s), 1623, 1544, 1392, 1388, 1307, 1263, 1202, 1173, 1056及び525 cm^{-1} 。

[0061] <実施例21>

フレレンのメルカプトコハク酸誘導体、 C_n 。[$-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H$]。の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、 C_n 。(SO₂)。 (400mg)及びテトラヒドロフラン(25mL)を入れた。この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中の2-メルカプトコハク酸(550mg)及び1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン(DBU, 600mg)を添加し、50℃で1. 0時間攪拌した。反応終了時、ジエチルエーテル(30mL)を添加して、固体を沈殿させ、この固体を遠心分離技術によって分離し、テトラヒドロフラン及びジエチルエーテルの混合物で洗浄を繰り返した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するフレレンのメルカプトコハク酸誘導体、 C_n 。[$-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H$]。 (405mg)を得た。この化合物の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3425 (s, OH), 2910 (C-H), 2608-2534 (CO₂H), 1700 (s), 1623, 1544, 1392, 1388, 1307, 1263, 1202, 1173, 1056及び525 cm^{-1} 。

H_2 (CO₂H)CH₂CO₂H]。 (415mg)を得た。この化合物の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3425 (s, OH), 2910 (C-H), 2608-2534 (CO₂H), 1700 (s), 1623, 1544, 1392, 1388, 1307, 1263, 1202, 1173, 1056及び525 cm^{-1} 。

[0062] <実施例22>

ポリ(ヘキシルメルカプト)フレレン、 C_n 。[$-SCH_2(CH_2)_5CH_2CO_2H$]。の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、ナトリウム(100mg)及びテトラヒドロフラン(25mL)を入れた。この混合物にヘキサントール(420mg)を添加し、1時間攪拌して、ナトリウムヘキシルチオラート溶液を得た。次いで、この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中の C_n 。(NO₂)。 (400mg)を添加し、周囲温度で更に2時間攪拌した。反応終了時、溶液中の全ての溶媒を真空で除去して褐色固体生成物を得、これを水及びアセトンで2回洗浄した。得られた褐色固体を、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ(ヘキシルメルカプト)フレレン、 C_n 。[$-SCH_2(CH_2)_5CH_2CO_2H$]。 (465mg)を得た。この化合物の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 2953 (C-H), 2921 (C-H), 2848 (C-H), 1644, 1459, 1428, 1384, 1183, 1045, 793, 729, 577及び526 cm^{-1} 。

ポリ(アセチルアセトナト)フレレン、 C_n 。[$-CH(COCH_3)_2$]。の合成

[0063] <実施例23>

ポリ(アセチルアセトナト)フレレン、 C_n 。[$-CH(COCH_3)_2$]。の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、2, 4-ペンタンジオン(350mg)及びテトラヒドロフラン(20mL)を入れた。この混合物に、テトラヒドロフラン中のリチウムジイソプロピルアミン(2, 4-ペンタンジオンの1. 1当量)を添加し、1時間攪拌して、対応するリチウムアセチルアセトナートを得た。次いで、この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中の C_n 。(NO₂)。 (400mg)を添加し、周囲温度で更に2時間攪拌した。反応終了時、混合物をH₂Oでクエンチして、生成物の沈殿物を得、この沈殿物を母液から遠心分離によって分離した。この固体を、ジエチルエーテル(30mL)、ベンゼンで2回(各回20mL)、アセトンで2回(各回20mL)洗浄し、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ(アセチルアセトナト)フレレン(380mg)、 C_{60} [$-CH(COCH_3)_2$]_m (但し、 $m \geq n$) の褐色固体を得た。ポリ(アセチルアセトナト)フレレンの物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 2953 (C-H), 2921 (C-H), 2848 (C-H), 1644, 1459, 1428, 1384, 1183, 1045, 793, 729, 577及び526 cm^{-1} 。

ータは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3401 (s, OH), 2979 (C-H), 2927 (C-H), 2881 (C-H), 1702, 1620, 1426, 1380, 1361, 1260, 1183, 1057, 953 及び 532 cm⁻¹。

【0064】＜実施例 24＞

ポリ[ビス(1, 1'-ヒドロキシアミノエチル)メチル]フレレン、C₆₀{-CH[C(OH)(NH₂)]CH₂}]_n の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、2, 4-ペンタンジオン(350mg)及びテトラヒドロフラン(20mL)を入れた。この混合物に、テトラヒドロフラン中のリチウムジイソプロピルアミン(2, 4-ペンタンジオンの1.1当量)を添加し、1時間攪拌して、対応するリチウムアセチルアセトナートを得た。次いで、この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中のC₆₀(NO₂)₂(400mg)を添加し、周囲温度で更に2時間攪拌した。反応終了時、混合物をヨウ化アンモニウム、NH₄⁺ I⁻ でクエンチし、1時間攪拌した。次いで、テトラヒドロフランを溶液から除去して、生成物の半固体を得、この生成物を水及びアセトンで洗浄を繰り返し、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ[ビス(1, 1'-ヒドロキシアミノエチル)メチル]フレレン、C₆₀{-CH[C(OH)(NH₂)]CH₂}]_n (但し、m≥n)の褐色固体を得た。この化合物の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3400 (s), 3151 (s), 3043, 2929 (C-H), 2880 (C-H), 1635, 1401, 1220, 1035, 773, 630 及び 545 cm⁻¹。

【0065】＜実施例 25＞

ポリ[メトキシオリゴ(エチレングリコール化)]フレレン、C₆₀[-O(CH₂-CH₂O)]_n、又は、C₆₀[-O(CH₂-CH₂O)]_n の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、HO(CH₂CH₂O)_nCH₃、又はHO(CH₂CH₂O)_nCH₃ (ポリニトロフレレンのニトロ基の1.3当量)及びテトラヒドロフラン(20mL)を入れた。この混合物に、ナトリウム(-OHの1.2当量)を添加し、1時間攪拌して、対応するNaO(CH₂CH₂O)_nCH₃を得た。次いで、この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中のC₆₀(NO₂)₂(400mg)を添加し、周囲温度で更に2時間攪拌した。反応終了時、水(0.2mL)を添加し、得られた溶液からテトラヒドロフランを蒸発させて、薄褐色乃至褐色固体を得た。この固体を、攪拌しながらヘキサン(100mL)中に添加して、生成物の微細な懸濁液を

得た。この固体沈殿物を遠心分離技術によって単離した。次いで、これをテトラヒドロフランに溶解し、濾過し、溶離剤として酢酸エチルを使用するクロマトグラフィー(SiO₂)によって精製し、この際、全ての未反応ポリエチレングリコールモノメチルエーテルは除去された(Rf=0.85)。薄層クロマトグラフィープレート上の褐色帯域中の固体(Rf=0.2)を回収し、真空下40℃で乾燥して、対応するポリ[メトキシオリゴ(エチレングリコール化)]フレレン、C₆₀[-O(CH₂CH₂O)]_nCH₃、又はC₆₀[-O(CH₂CH₂O)]_nCH₃ (但し、m≥n)の薄褐色乃至褐色固体を得た。C₆₀[-O(CH₂CH₂O)]_nCH₃ の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3435 (s), 2920 (C-H), 2874 (C-H), 2835, 1593 (s), 1453, 1410, 1367, 1270, 1105 (s), 949, 776, 623 及び 455 cm⁻¹。¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 3.22 (CH₂) 及び 3.40 (CH₂)。

【0066】＜実施例 26＞

官能化ポリ有機フレレン誘導体、C₆₀(-A-B-Z)_m の合成

磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ(100mL)に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、HO-Y₁、H₂N-Y₁、HS-Y₁、HO-C₆H₄-Y₁、HS-CS-Y₁、又はH₂N-CO-Y₁ (ポリニトロフレレンのニトロ基の1.3当量)及びテトラヒドロフラン(20mL)を入れた。この混合物に、スーパーヒドリド(superhydride)(-OH、-NH₂、又は-SH基の1.1当量、テトラヒドロフラン中1.0M)を添加し、1時間攪拌して、LiO-Y₁、LiNH-Y₁、LiS-Y₁、LiO-C₆H₄-Y₁、LiS-CS-Y₁、又はLiHN-CO-Y₁ の対応するリチウム塩を得た。次いで、この溶液に、テトラヒドロフラン(25mL)中のC₆₀(NO₂)₂(400mg)を添加し、周囲温度で更に2時間攪拌した。反応終了時、得られた溶液からテトラヒドロフランを蒸発させて、薄褐色乃至褐色固体を得た。この固体を、攪拌しながらジエチルエーテル(100mL)中に添加して、生成物の微細な懸濁液を得た。この固体沈殿物を遠心分離技術によって単離した。次いで、これをジエチルエーテルで2回(各回20mL)、アセトンで2回(各回20mL)洗浄し、真空下40℃で乾燥して、対応する官能化ポリ有機フレレン誘導体、C₆₀(-A-B-Z)_m (但し、m≥n、Aは独立に、-O-、-NH-、-S-、-O-C₆H₄-、-HN-CO-であり、Bは独立に、-R-O-[Si(CH₃)₂-O-]_n、C₁₋₁₀、アルキル、C₆₋₁₀、アリール、C₁₋₁₀、アルキルアリール、C₁₋₁₀、アリールアルキル、C₁₋₁₀、アルキルエーテル)_m、(C₆₋₁₀、アリール

エーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アルキルアリールエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アリールアルキルエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アルキルチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アリールチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アルキルアリールチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アリールアルキルチオエーテル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アルキルエステル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アリールエステル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-60}$ アルキルアリールエステル) $_{1-100}$ 、 $(C_{1-70}$ アリールアルキルエステル) $_{1-100}$ であり、各 Z は独立に、
 $-C-D-$ (但し、各 C は独立に、 $-R-$ 、 $-R-Ar$ 、 $-Ar-R-$ 又は $-Ar-$ であり、各 D は独立に、
 $-H$ 、 $-O-Si(CH_3)_2$ 、 $-$ 、 $-S-CH_2-Ar$ 、 $-SO_2-$ 、 $-$ 、 $-OSO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-PO_2-$ 、 $-$ 、 $-O-PO_2-$ 、 $-$ 、 $-O-PO(O)-O-PO_2-$ 又は $-NR_1R_2$ であり、 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 は各々独立して C_{1-60} アルキルであり、各 Ar は独立してアリールである) の薄褐色乃至褐色固体を得た。

【0067】＜実施例 27＞

フレレンのポリヒドロキシメルカプトコハク酸誘導体 (FSSA-OH)、 $C_{60}[-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H]_n(OH)_m$ の合成
 磁気攪拌機を取り付けた丸底反応フラスコ (100 mL) に、隔膜及び冷トラップ凝縮器を取り付けた。これに、実施例 13 に示す方法によって製造したフレレンのメルカプトコハク酸誘導体 (FSSA、200 mg)、 $C_{60}[-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H]_n$ 、水酸化ナトリウム (2.5 g)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (1.0 mL、 H_2O 中 2.0 M) 及び H_2O (20 mL) を入れた。この混合物を 40℃ で 4 時間攪拌した。反応終了時、得られた溶液にメタノール (200 mL) を添加して、褐色固体を沈殿させた。沈殿した固体を遠心分離技術によって単離した。次いで、これをメタノールで 2 回 (各回 20 mL) 洗浄し、真空下 40℃ で乾燥して、フレレンのポリヒドロキシメルカプトコハク酸誘導体の対応するナトリウム塩 (215 mg)、 $C_{60}[-SCH_2(CO_2Na)CH_2CO_2Na]_n(OH)_m$ を得た。このナトリウム塩を、HCl

の水溶液 (1.0 N) で周囲温度で 0.5 時間処理して、定量的収率で、 $C_{60}[-SCH_2(CO_2H)CH_2CO_2H]_n(OH)_m$ (FSSA-OH) を得た。
 $C_{60}[-SCH_2(CO_2Na)CH_2CO_2Na]_n(OH)_m$ の物理的データは、下記の通りである。IR ν_{max} (KBr) 3450 (broad, s), 2925 (w, C-H), 2870 (w, C-H), 1623 (s), 1589 (s), 1392, 1055 及び 690 (broad) cm^{-1} 。 1H NMR (200 MHz, D_2O) δ 3.59 (t, CH_2), 2.82 (broad, OH) 及び 2.62 (d, CH_2)。

【0068】＜他の態様＞上記の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、本発明の種々の変更及び修正を行って、それを種々の使用及び条件に適合させることができる。それで、他の態様も特許請求の範囲の範囲内である。

【0069】

【発明の効果】以上説明した通り、ポリ有機フレレン及びポリヒドロキシ有機フレレン誘導体は、それぞれの式、 $F-(E)_n$ 及び $F-(E)_n-OH$ (式中、F はフレレンコアであり、E は求核性置換基であり、 $-OH$ はヒドロキシ基であり、n は 2~30 であり、そして m は 1~20 である) を有する。また、中間体としてポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレンを使用する、このようなポリ有機フレレン及びポリヒドロキシ有機フレレン誘導体の製造方法も開示される。これらは種々のポリ有機フレレン誘導体の製造用の中間体として使用することができる。これらの中間体を使用することによって、穏和な条件下で速い速度で反応を進行させることが可能になる。ポリニトロフレレン又はポリシクロ硫酸化フレレンから合成されたこれらのフレレン誘導体は、次いで、フレングラフト化ポリマーを製造するために使用することができる。ポリマーの出発物質として作用することに加えて、これらの誘導体は、有用なフリーラジカルスカベンジャーであることも示されている。

フロントページの続き

(71)出願人 598101631

4th Fl.No.15 Lane 97 S
 ec.1, Hsin-Sheng S. Road,
 Taipei, Taiwan, R.
 O. C.